材料科学与技术丛书(第15卷)

R.W.卡恩　P.哈森　E.J.克雷默　主编

# 金属与合金工艺

〔英〕R. W. 卡恩　　主编

雷廷权　等译




科学出版社

1999

**图字：01-97-1626 号**

**图书在版编目(CIP)数据**

金属与合金工艺/〔英〕R. W. 卡恩主编；雷廷权等译.
-北京：科学出版社，1999.7
（材料科学与技术丛书：第 15 卷）
书名原文：Processing of Metals and Alloys
ISBN 7-03-006763-0

Ⅰ.金… Ⅱ.①卡… ②雷… Ⅲ.①金属加工②合金-金属加工 Ⅳ.TG

中国版本图书馆 CIP 数据核字（98）第 32966 号

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999 年 8 月第 一 版 开本：787×1092 1/16
1999 年 8 月第一次印刷 印张：40 3/4
印数：1—3 000 字数：900 000

**定价：90.00 元**

# 前　　言

正如丛书标题所表明的那样，本套丛书覆盖各类材料从物理基础到工业技术的各个领域。这次将要问世的第二版向工业技术方面倾斜很多。然而，对材料领域来说，以金属与合金实际加工为主体的书，仍然会涉及十分细微的基础科学的许多方面。像本丛书其它各卷一样，本卷概括了整个分子光谱的内容，而不仅仅是介绍闪耀着黄色光芒的钠线！实践是以理论上的认识为基础的，但现实的或潜在的应用的动力绝不会很遥远。

在规划本卷时碰到最难解决的争论便是应该包括哪些内容。“材料科学与技术”的边界是模糊的，确定其界限必然是有些随意的。这里，困难在于其与力学成形——轧制、拔丝、锻造等相关联，与机械加工——所有金属切削成形方法相关联。我认为上述课题都已成为机械工程，特别是连续介质力学的组成部分（正像提纯冶金现今已成为化学工程的一个组成部分一样）。在此基础上，力学成形与机械加工没有作为独立的课题来论述，尽管像热等静压及挤压等有关问题只是做为粉末冶金宽广领域的一部分来论述，而第10章（织构的测量与控制）无疑是与轧制及拔丝密切相关的。同样，提纯冶金在丛书任何地方都未加以论述。

以上是被删除掉的情况。包括进来的课题包括两大类：意料之中的和意料之外的。过去500年间关于金属加工的书都包含铸造等内容。的确，第一本金属加工方面的书，即1540年Biringuccio所著的书主要就是关于铸造方面的论述。铸造在本世纪已发展得相当完善并被习惯地称为“凝固加工”。过去50年间，粉末冶金、退火（再结晶）及织构（择优取向）被认为是平等发展的三个中心课题。它们在本卷中都占有一定位置。电沉积成为纯金属以及合金（虽然对此知者较少）加工的核心技术已有半个多世纪，但由于某些原因总是集中在专门的书籍中，而很少按其本来面目作为金属制品的一种关键工艺来论述。此种不正确的偏向在本卷得到了纠正。

意料之外的课题都是最近才出现的。譬如，第一台激光器于1960年成功运行，但在30年之后用激光来处理金属表面已是很普遍了。表面激光处理正好是用于表面快速凝固的高度多样化技术中的一种，是1959 — 1960年间某些基础研究的直接继承。研磨就像用面粉做面包一样古老，但发展为机械合金化的一种完善的技术却是最近的事，而利用研磨设备以改变合金相结

构（机械研磨）则是更为新颖的。微重力下金属加工（这个名词曾被谨慎的开创者称为“零重力”）显然是在加加林第一次宇宙飞行之后发展起来的。向金属表面注入离子是在半导体上开创这种方法之后，但近年来却成为很大的一个研究与应用的领域。在本卷能见到的技术中最新的是制做团簇组装材料，又称纳米材料。用制备细如烟云的团簇而后固结的方法做成超细晶粒材料（常常是但不全是金属材料）的思路出现还不到10年，但目前已开始涉及工业应用。虽然本卷主要讨论的是金属及合金，但纳米陶瓷在最后一章里也找到了它应有的位置。

过去在讨论金属加工的书籍中很少见到的另一个课题便是薄膜。这个领域在微电子及半导体技术中是至为重要的，因而放在丛书其它卷中来描述。最近几十年来，金属薄膜离开工艺技术较远，而属于固体物理范畴内，但目前却逐渐地转到物理冶金的主流中来。基于这种原因，本人决定加进一个关于外延原理的讨论，即金属沉积物中的择优取向。这是薄膜研究中一个十分重要的问题。这样增添有关金属多层体或重叠薄膜的独立的论述便是一种很自然的延伸了。这是半个世纪前以低调开始而最近发展成为冶金学研究的一个主要领域的另一个课题。

像在本丛书其它卷一样，本卷与其它卷有一些少量的重复，如在第3A卷中对金属薄膜及金属多层体从另外的角度的论述，第16卷关于半导体多层体及半导体的外延、第9卷关于玻璃表面的离子注入、第6卷关于大塑变量所引起的织构源等内容的阐述。整个丛书是做为一盘棋来整体考虑的，这些横向联系的目的是在丛书全部完成后更好地为读者服务。

在此我要感谢所有作者们艰辛而有效的工作，以及他们对有时很严肃的主编的忍耐。

R. W. 卡恩

Cambridge，1994年4月

# 1 凝固加工

**Merton C. Flemings**

Department of Materials Science and Engineering,

Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, U. S. A.

(张二林 译)

## 目　录



## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $A$ | 表面积 |
| $a_0$ | 与原子间距相关的长度比例 |
| $C$ | 常数 |
| $C_s^*$ | 界面处固体的成分 |
| $C_L$，$C_0$ | 液体的成分，初始液体的成分 |
| $c_m$，$c_s$ | 铸型的比热，凝固金属的比热 |
| $d$ | 枝晶臂间距 |
| $D$，$D_s$，$D_L$ | 溶质扩散系数，固体溶质扩散系数，液体溶质扩散系数 |

| | |
|---|---|
| $f_L$，$f_s$ | 液相分数，固相分数 |
| $g_L$ | 液相体积分数 |
| $g_r$ | 重力加速度 |
| $G_s$，$G_L$ | 固体中的温度梯度，液体中的温度梯度 |
| $H$ | 熔化热 |
| $h$ | 铸件表面的热传导系数 |
| $K$ | 渗透性，透气性 |
| $K$ | 粘度 |
| $k$，$k'$，$k_0$ | 分配系数，有效分配系数，平衡分配系数 |
| $K$，$K_s$，$K_L$ | 热导率，固体的热导率，液体的热导率 |
| $K_m$，$K_s$ | 铸型的热导率，固体的热导率 |
| $L$ | 长度 |
| $l_0$ | 枝晶臂间距的一半 |
| $m_L$ | 平衡液相线的斜率 |
| $n$ | 指数规律系数 |
| $\dot{n}$ | 在凝固方向上晶坯的形成速度 |
| $P$ | 压力 |
| $R$，$R_T$ | 生长速度，等温线速度 |
| $S$ | 凝固层厚度 |
| $T$ | 温度 |
| $t$，$t_f$ | 时间，铸件总的凝固时间 |
| $T_0$ | 铸型温度 |
| $T_L$，$T_i$ | 平衡液相线温度，初始温度 |
| $T_M$ | 铸造金属的熔点 |
| $V$ | 铸件体积 |
| $v$，$v_x$ | 速度，垂直于等温线的速度 |
| $z$ | 生长方向的距离 |
| $\alpha$，$\alpha_s$ | 热扩散率，固态金属的热扩散率 |
| $\beta$ | 凝固收缩率 |
| $\gamma$ | 常数 |
| $\dot{\gamma}$ | 剪切速率 |
| $\delta$ | 边界厚度 |
| $\delta$ | 形核处间的距离 |
| $\nu$ | 冷却速度 |
| $\mu$ | 粘度 |
| $\rho_s$，$\rho_L$，$\rho_m$ | 固体的密度，液体的密度，铸型的密度 |
| $\tau$ | 剪切应力 |
| KGT | Kurz－Giovanola－Trivedi 模型 |

| | |
|---|---|
| LKT | Lipon - Kurz - Trivedi 模型 |
| M.I.T. | 麻省理工学院 |
| SIMA | 应变引起的熔体激化 |
| U.T.S. | 抗拉强度 |

·p.4·[1)]

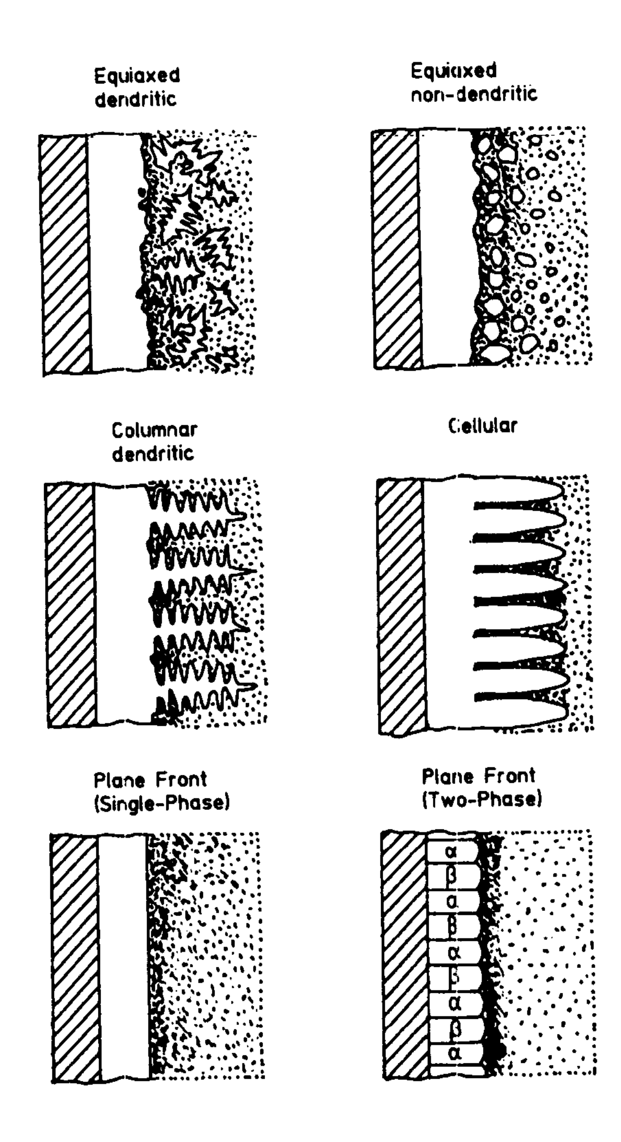



图 1-1 定向凝固二元合金可能获得的凝固组织类型（非小平面型）

## 1.1 凝固模式

凝固过程分类的一种方法是根据它们的“凝固模式”来进行的。在一定温度范围内凝固的非小平面二元合金的常规初生相可以分为六种类型（如图 1-1）：柱状枝晶、胞晶、等轴树枝晶、等轴非枝晶、单相平界面和两相平界面。

在一定温度范围内凝固的合金，其内部温度梯度大，且热对流小，常见的组织为柱状树枝晶。当温度梯度较大而生长速度较慢时，组织可能变为胞晶。较小的温度梯度、搅拌或者晶粒细化剂可以使柱状树枝晶变为等轴树枝晶。剧烈的搅拌或者非常有效的晶粒细化剂可以获得等轴非树枝晶凝固组织。非常大的温度梯度和小的生长速度得到平界面凝固合金，根据合金平衡固相线上的相数，可能是一相或者是两相。

图 1-1 左侧的三种组织是常规铸件和晶体生长过程中最常见的组织。右侧的是使用具有已呈现或潜在商业价值的工艺处理获得的组织结构。

## 1.2 平界面凝固和晶体生长

在以下三种情形的任意一种情形下，凝固将以平界面的方式进行：(1) 理想的纯合金；(2) 凝固合金具有较大的温度梯度 $G$ 和较小的生长速度 $R$；(3) 非常大的生长速度 $R$。第一种情况几乎没有意义（除非在采用物理近似法处理在较窄的凝固范围内凝固的铸锭或者铸造时才有意义，这一问题将在第 5 卷第 10 章的第 10.2.2 和第 10.2.3 两节中介绍）。第三种情况在快速凝固过程中具有一定的意义。第二种情况是晶体生长的基本工艺。

1）为原著页码，仅供参考，下同。——译者注

·p.5·

在所有晶体生长工艺中热流的基本目的是：(1) 在液-固界面上保持正的热梯度；(2) 独立地控制这个热梯度从而使液－固界面以可控制的速度移动。在平面的液－固界面上，晶体从熔体中生长的热平衡表达为（Flemings，1974）

$$K_sG_s - K_LG_L = \rho_sHR \tag{1-1}$$

其中 $K_s$ 是固体金属的热导率，$K_L$ 是液态金属的热导率，$G_s$ 是液－固界面处固相中的温度梯度，$G_L$ 是液－固界面处液相中的温度梯度，$\rho_s$ 是固态金属的密度，$H$ 是熔化热。

注意：从式（1-1）中可见晶体生长速度 $R$ 并不取决于绝对热梯度，而是取决于 $K_sG_s$ 和 $K_LG_L$ 的差别。这里，热梯度与生长速度无关，可以单独控制。这是单晶生长炉的重要特性，因为高质量的合金晶体的生长需要大的温度梯度和慢的生长速度。

因此，所有单晶生长炉的基本特点是能够控制流过液－固界面的热流量。图 1-2 是这种炉子的几种示意图（Flemings，1974）。晶体生长的原理将结合图 1-2（a）中炉子的类型在随后的章节中图解说明，其中，装在长度为 $L$ 的坩埚中的金属全部熔化，然后以“普通凝固”的方式从一端凝固到另一端。

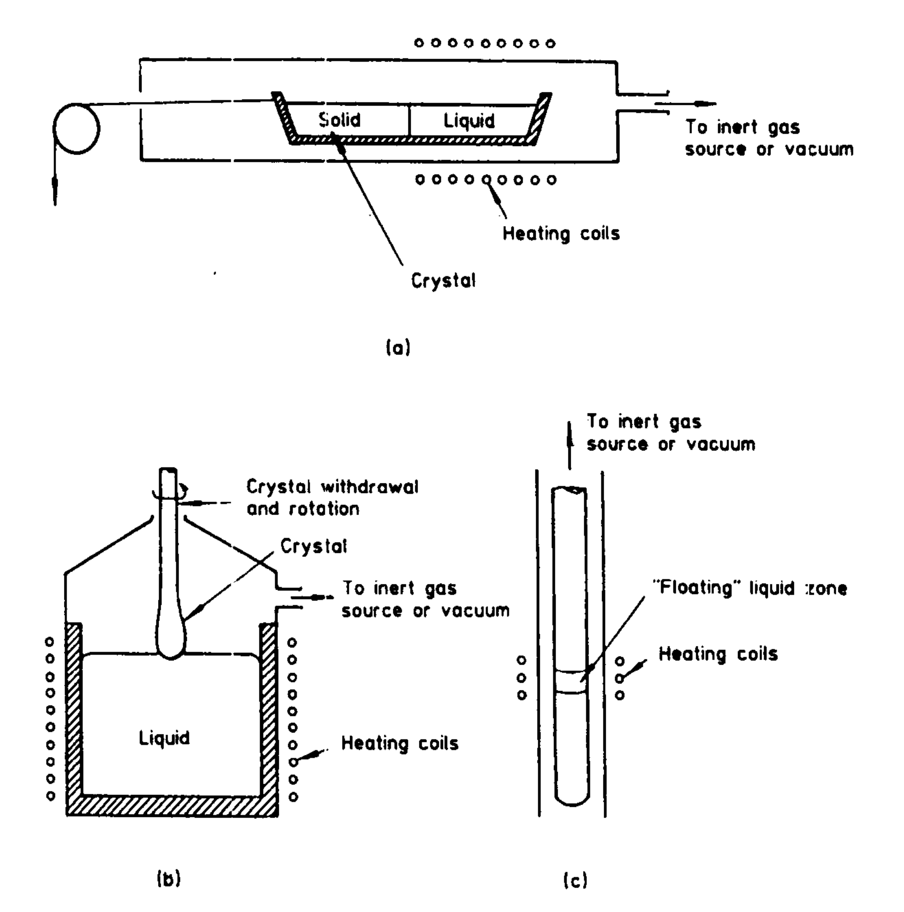



图 1-2 晶体生长方式的例子：(a) 舟皿法；(b) 晶体拉拔法；(c) “移动”区域法

·p.6·

在具有“液体中完全扩散”（或者非常剧烈的对流），无固态扩散和平衡界面动力学的几种有限的理想情况下，晶体生长中的溶质再分配如图 1-3 所示。凝固过程中的液相

成分由著名的非平衡杠杆定律确定，当分配系数 $k$ 为常数时，为



$$C_L = C_0 f_L^{(k-1)} \tag{1-2}$$

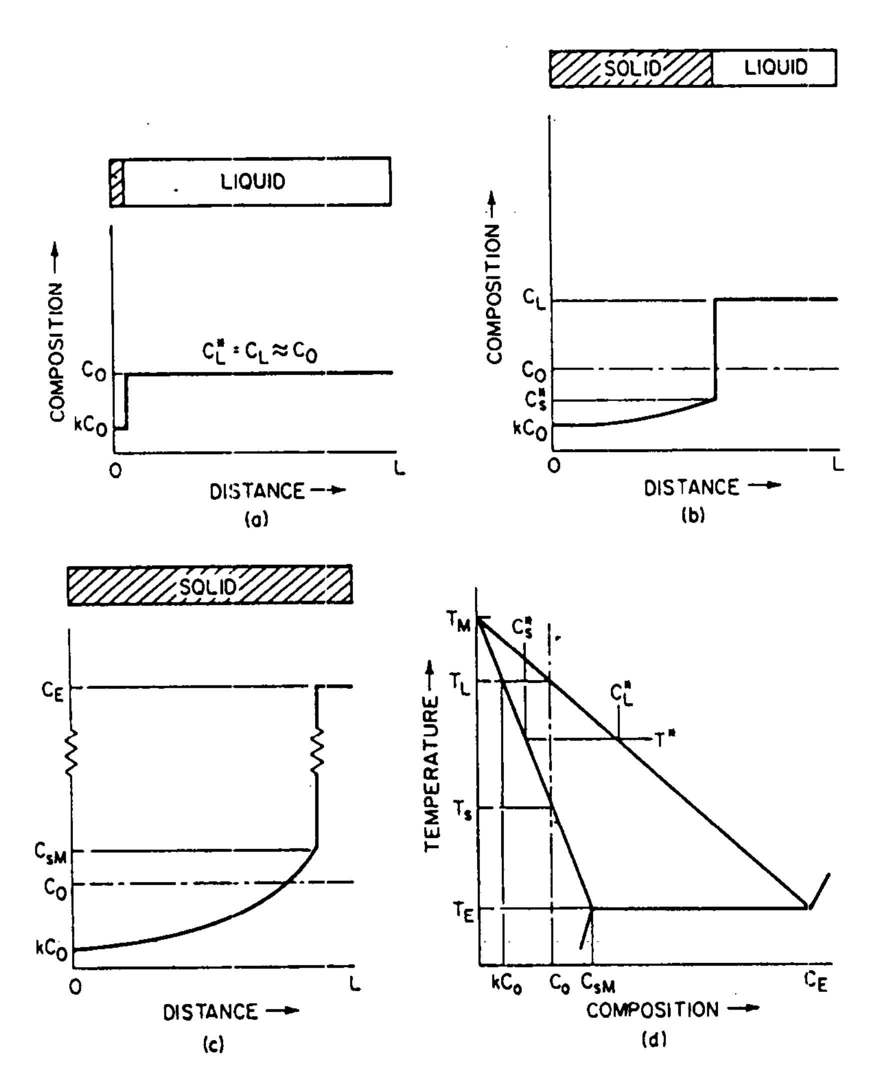



图 1-3　无固相扩散和液相中充分扩散时凝固中的溶质再分配。(a) 凝固初始时；(b) 在温度 $T*$ 时；(c) 凝固后；(d) 相图（Flemings，1974，经 McGraw-Hill Book Company 同意）

其中 $C_L$ 和 $f_L$ 分别是液相成分和液相分数，$C_0$ 是初始液相成分。这个方程也可称为 Scheil 方程，也可用界面处固相成分 $C_s{}^*$ 和固相分数 $f_s$ 表达为

$$C_s^* = kC_0(1 - f_s)^{(k-1)} \tag{1-3}$$

因为假设在凝固中或凝固后固相中没有发生扩散，所以这个方程也表示出沿着晶体长度方向最后固相的成分。

在实际的晶体生长过程中，液相中的扩散并不充分，而且在液-固界面处的边界层中存在溶质的富集。当存在一定的对流时，这个边界层的厚度 $\delta$ 通常较液泡的尺寸小。这时，即使在界面处仍然保持平衡，界面处液相中较高的溶质浓度也使得固相中的溶质浓度偏高。

为了方便起见，我们定义“有效分配系数” $k'$ 等于固相溶质浓度 $C_s^*$ 除以液相（边界层以外的液相）的成分。$k$ 和 $k'$ 的关系为（Burton 等，1953）

$$k = \frac{k}{k + (1 - k)e^{-(R\delta D_L)}} \tag{1-4}$$

其中 $D_L$ 为溶质在液相中的扩散系数。这个表达式具有一定的工程价值，因为它将晶体生长中固相的成分和合金成分以及生长条件联系起来。只有在边界层的厚度 $\delta$ 小于坩埚的长度的情况下，它可以用来描述在一定容量的坩埚中溶质的再分配。在这一条件

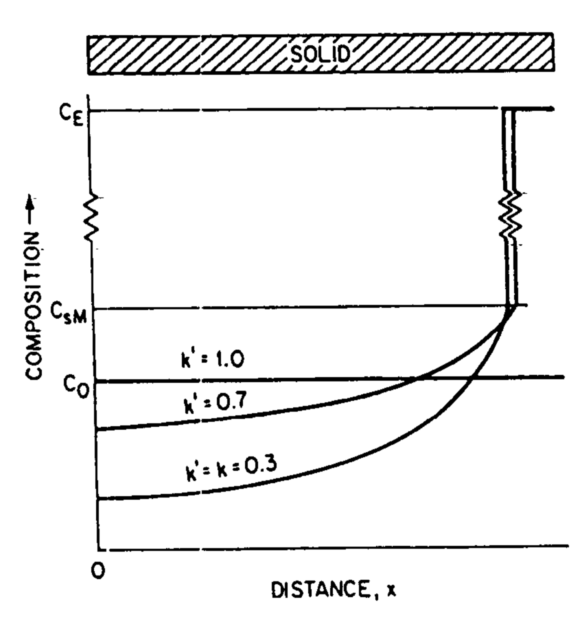



图 1-4　存在有限的液相扩散和不同程度的对流（这里是不同的“有效分配系数”）时最后的溶质分配（Flemings，1974，经 McGraw-Hill Book Company 同意）

下，将在大块熔体和正在生长的固体间建立起动态平衡，并得到与式（1-2）和（1-3）一样的方程，只是用有效分配系数 $k'$ 代替平衡分配系数 $k$

$$C_s^* = k'C_0(1 - f_s)^{(k'-1)} \tag{1-5a}$$

$$C_L = C_0 f_L^{(k'-1)} \tag{1-5b}$$

其中 $C_L$ 是液相成分，$k' = C_s^*/C_L^*$。式（1-5a）和（1-5b）组成了一个修正的“常规偏析方程”。

图 1-4 给出了上述例子中合金溶质分配的计算结果，其中 $k'$ 分别等于 $k$、1 和介于最小值（$k$）和最大值（1）之间的任一数。从式（1-4）可知，当 $R\delta/D_L \ll 1$ 时，取最小值，即，在慢的生长速度、快的液相扩散和最强烈的搅拌下，$\delta$ 值最小。在这种极端情况下，溶质的分布采用较早给出的特殊情形来描述，其中假设液相中的扩散是无限的。当 $R\delta/D_L >> 1$ 时，$k'$ 取最大值，等于 1。

合金晶体生长中最主要的一个问题是保持一个平滑的界面，它的移动速度为常数。由于在晶体前沿存在溶质的富集，熔点（合金的液相线温度）随着离开界面距离的增加而增加，如图 1-5 所示。在界面前沿处的实际的温度梯度一定保持与为了避免过冷（“成分过冷”）的温度 梯度一样大，甚至更大。这种情况的基本条件，即“成分过冷判

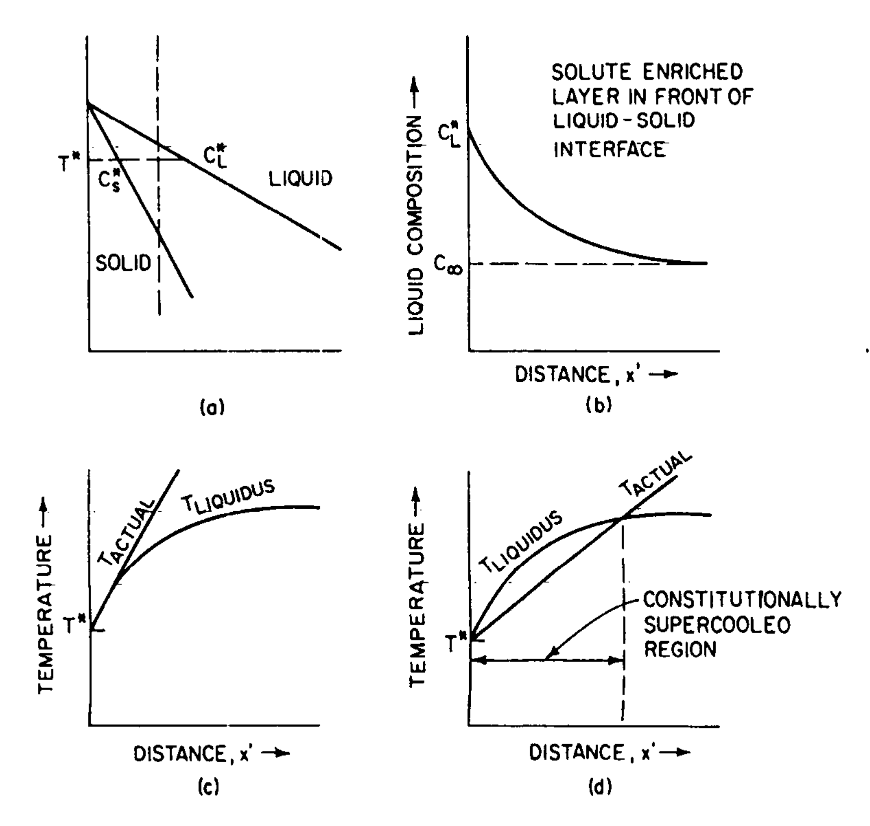



图 1-5 合金凝固中的成分过冷：(a) 相图；(b) 液固界面前沿的溶质富集层；(c) 稳定界面；(d) 非稳定界面（Flemings，1974，经 McGraw－Hill Book Company 同意）

据”可以写为

$$\frac{G_L}{R} \geqq -\frac{m_L C_s^*(1-k)}{kD_L} \tag{1-6}$$

其中 $m_L$ 是相图中液相线的斜率。

正如式中表达的，该方程在没有考虑搅拌程度时有效。没有搅拌时，$C_s^*$ 等于 $C_0$；剧烈搅拌时，$C_s^*$ 等于分配系数乘以液体的成分。

·p.8·

式（1-6）直接地说明了因为它俩的比值决定是否可以获得平界面，所以在晶体生长中要求单独地控制 $G$ 和 $R$。

尽管我们知道最初由 Mullins 和 Sekerka 提出的稳定性分析非常精确地列举了平界面破坏的条件，并且对于小平面合金或者以较快的速度凝固时，该方程可能产生较大的偏差，但是现在式（1-6）的成分过冷判据仍然是具有很重要价值的工程工具（Mullins 和 Sekerka，1963，1964；Sekerka，1965）（参见第 15 卷第 10 章第 10.2.4 节）。

## 1.3 铸件和铸锭凝固中的热流

铸件和铸锭的凝固过程与热流仅仅流向液相的单晶凝固过程截然不同，前者凝固速度通常非常大。

图 1-6 显示出纯金属在铸型中凝固时的一般热流问题，同时显示了在各种热阻上的

温度降。图 1-7 是一条相同的曲线，只是合金以柱状树枝晶的方式凝固（在后一个曲线中，铸型-金属界面的热阻假设忽略不计，并且认为铸型非常厚)。下面描述了纯合金的铸造过程，合金凝固时的差异将在以后讨论。

·p.9·

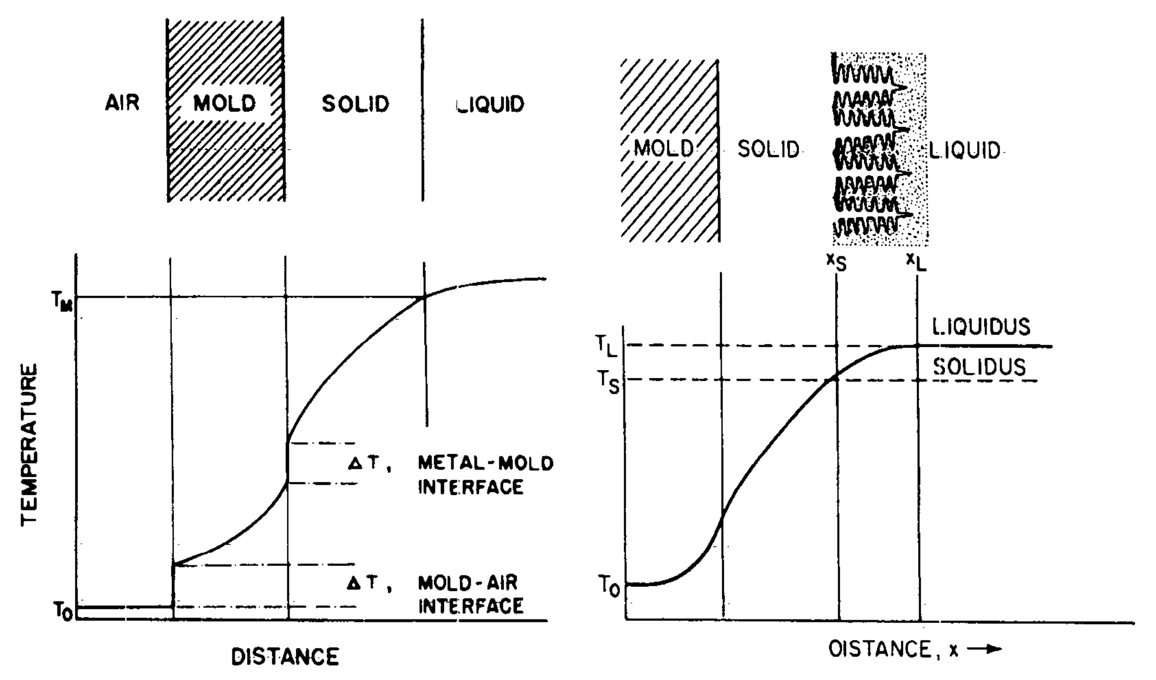



图 1-6 纯金属凝固时的温度曲线（Flemings, 1974, 经 McGraw-Hill Book Company 同意）

图 1-7 平板铸型中合金的单向凝固（Flemings, 1974, 经 McGraw-Hill Book Company 同意）

大多数重要的铸造过程中都使用铸型材料，它们较要铸造的金属而言是绝热的。在“砂型铸造”中，铸型是砂子做的，通常采用粘土和树脂粘结。形成铸型型腔的模具通常是可重复使用的，如木材、金属或者塑料（图 1-8）。在“熔模铸造”中模具是不可重

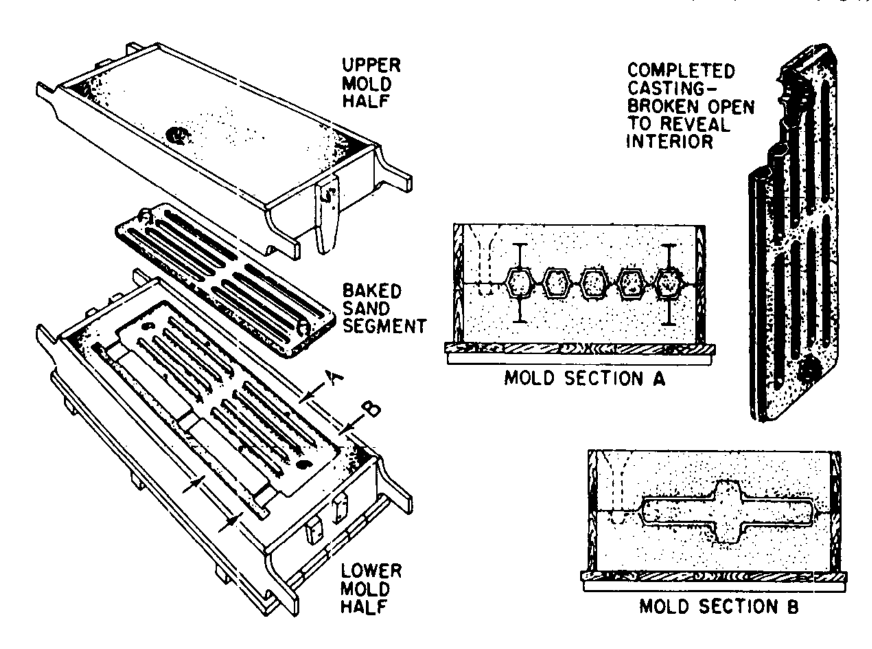



图 1-8 家用暖气片的砂型铸造示意图（Taylor 等，1959，经 McGraw-Hill Book Company 同意）

复使用的，它是由蜡或塑料制成的。模型（或模型组）采用陶瓷浆料“挂浆”。在一种工艺中，将蜡模浸入到陶瓷浆料中，然后放入干的陶瓷硫化床中来制备相对薄的铸型。在铸型制备完后，焙烧铸型来烧结陶瓷，同时熔化和烧掉模型（Taylor 等，1959）。

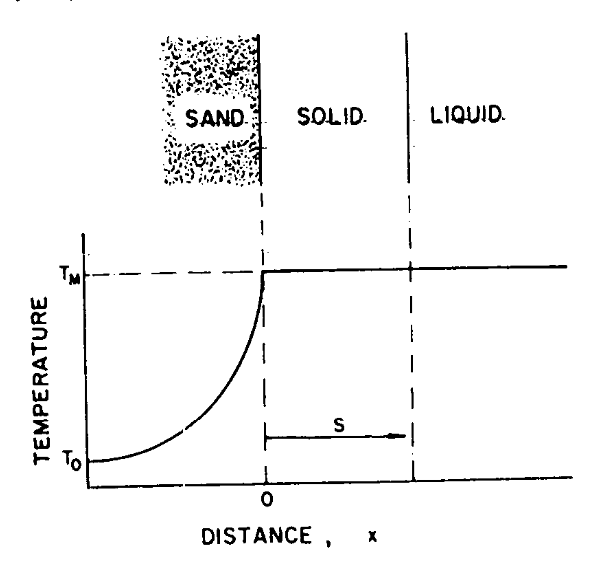



图 1-9　纯金属在熔点时浇注入光滑平面铸型中凝固时的近似的温度曲线（Flemings，1974，经 McGraw - Hill Book Company 同意）

·p.10·

因为通常热流主要受铸型中的热扩散限制，可以简化绝热铸型中铸件的热流问题，如图 1-9 示意所示。在这种情况下，当铸型和金属的变量是常数时，凝固厚度 $S$ 和浇注后的时间 $t$ 的简单关系为

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{T_M - T_0}{\rho_s H}\right)\sqrt{K_m \rho_m C_m}\sqrt{t} \tag{1-7}$$

其中 $T_M$ 是浇注金属的熔点，$T_0$ 是铸型温度，$K_m$，$\rho_m$ 和 $C_m$ 分别是铸型的热导率、密度和比热。这个方程显示出凝固厚度与时间呈平方根关系，而时间与某些金属的变量和“热扩散率” $K_m \rho_m C_m$ 的平方根成正比。

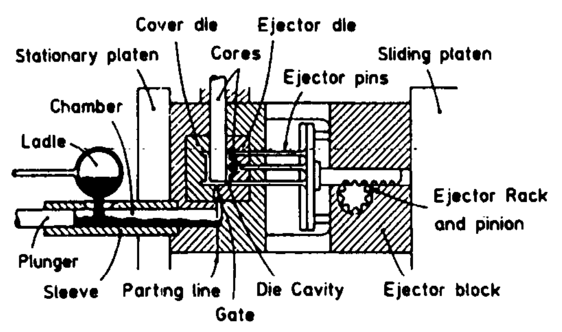
流向凹的铸型表面的热流是分散的，所以也较流向平面型铸型表面的热流快，凸型铸型表面的热流较慢。首先近似地认为给定的铸型表面具有固定的吸热能力，进而在形状简单的铸件凝固中可以用凝固金属的体积除以铸件的表面积来代替方程（1-7）中的 $S$。结果可以写为“Chvorinov 法则”

$$t_f = C\left(\frac{V}{A}\right)^2 \tag{1-8}$$

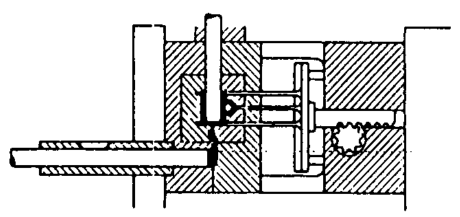
其中 $V$ 和 $A$ 分别是铸件的体积和表面积，$C$ 是常数，$t_f$ 是铸件总的凝固时间。

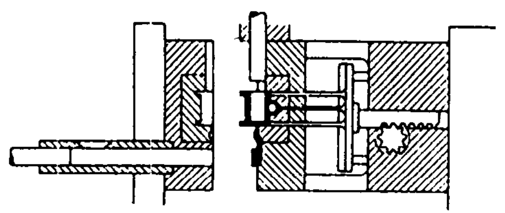
在铸件大量生产过程中，通过铸件表面的热传导将热流控制在一个特定的范围内。这些过程包括金属型铸造、压铸、液态金属雾化和薄带铸造。图 1-10 是压铸过程示意图。图 1-11 显示的是几种快速凝固过程，其中热流为“$h$-控制”型。

当表面热传导系数占主导地位时，金属和铸型的温度分布如图 1-12 所示，在给定时间 $t$ 时的凝固厚度为



(a) Metal ladled into chamber


(b) Metal forced into die cavity


(c) Die opened, cores withdrawn

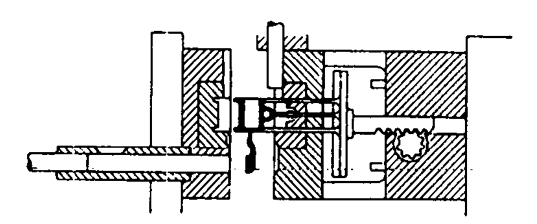

(d) Casting and excess metal ejected

图 1-10 冷室压铸机（Taylor 等，1959，经 J. Wiley and Sons，Inc 同意）

$$S = h\frac{T_M - T_0}{\rho_s H}t \tag{1-9}$$

其中 $h$ 是铸件表面（通常是铸型-金属界面）的热传导系数。对于形状简单的铸件，方程（1-9）一般可以推导出铸件的总的凝固时间 $t_f$

$$t_f = \frac{\rho_s H}{h(T_M - T_0)}\frac{V}{A} \tag{1-10}$$

·p.11·

在铸锭铸造的某些情况下，当固态金属很多时，模型-金属间的热传导阻力可以忽略不计，水冷铸型的温度曲线变为图 1-13 (a)，无冷却厚壁铸型的温度曲线如图 1-13(b)

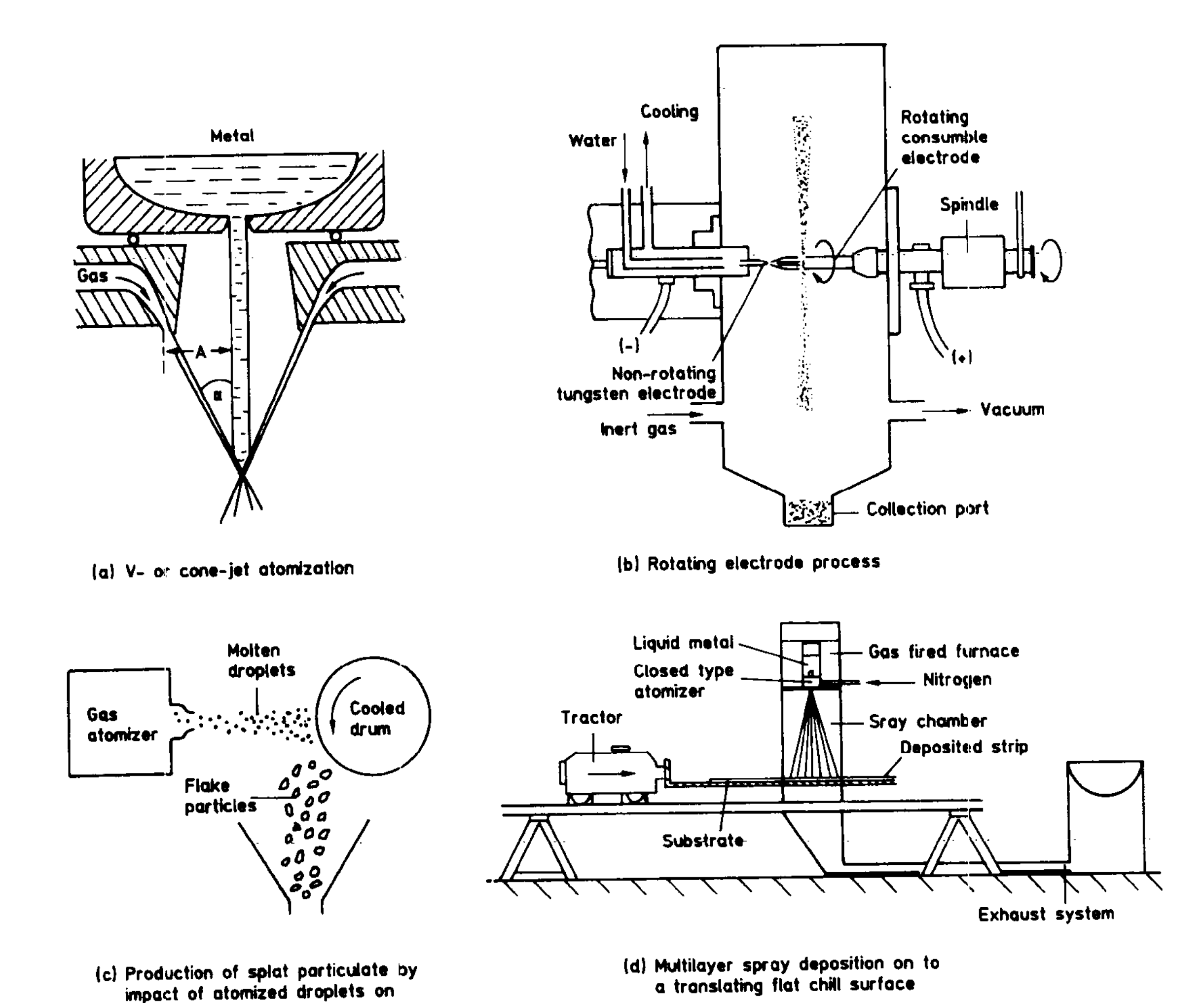



图 1-11 (a) 快速凝固——喷射过程（Jones, 1982）

所示。金属凝固的厚度又与时间的平方根成正比

$$S = 2\gamma\sqrt{\alpha_s t} \tag{1-11}$$

其中 $\alpha_s$ 是固态金属的热导率，γ 是给定的常数

$$\gamma e^{\gamma^2}\left(\sqrt{\frac{K_s\rho_s C_s}{K_m\rho_m C_m}} + \text{erf}\gamma\right) = \frac{C_s}{H\sqrt{\pi}}(T_M - T_0) \tag{1-12}$$

其中 $k_s$，$\rho_s$ 和 $C_s$ 分别是凝固金属的热导率、密度和比热，erf 代表误差函数。

图 1-14 是铸铁铸型中纯铁铸件凝固时，方程（1-11）和（1-12）的计算结果。同时在图中显示了两条其它的曲线，它们反映出铸型-铸件界面热阻变化对凝固的影响。

上面提到的数值解对于某些其它的情形也有效。今天，计算机模型正逐渐地大量用来分析复杂形状和简单形状但具有复杂边界条件（例如连续铸造）的合金的凝固行为。在大多数分析中用到的基本方程可以简洁地描述为

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T \tag{1-13}$$

其中 $T$ 是温度，$\alpha$ 是热扩散率。这个方程主要用于半固态区，也用于全固态区和铸型

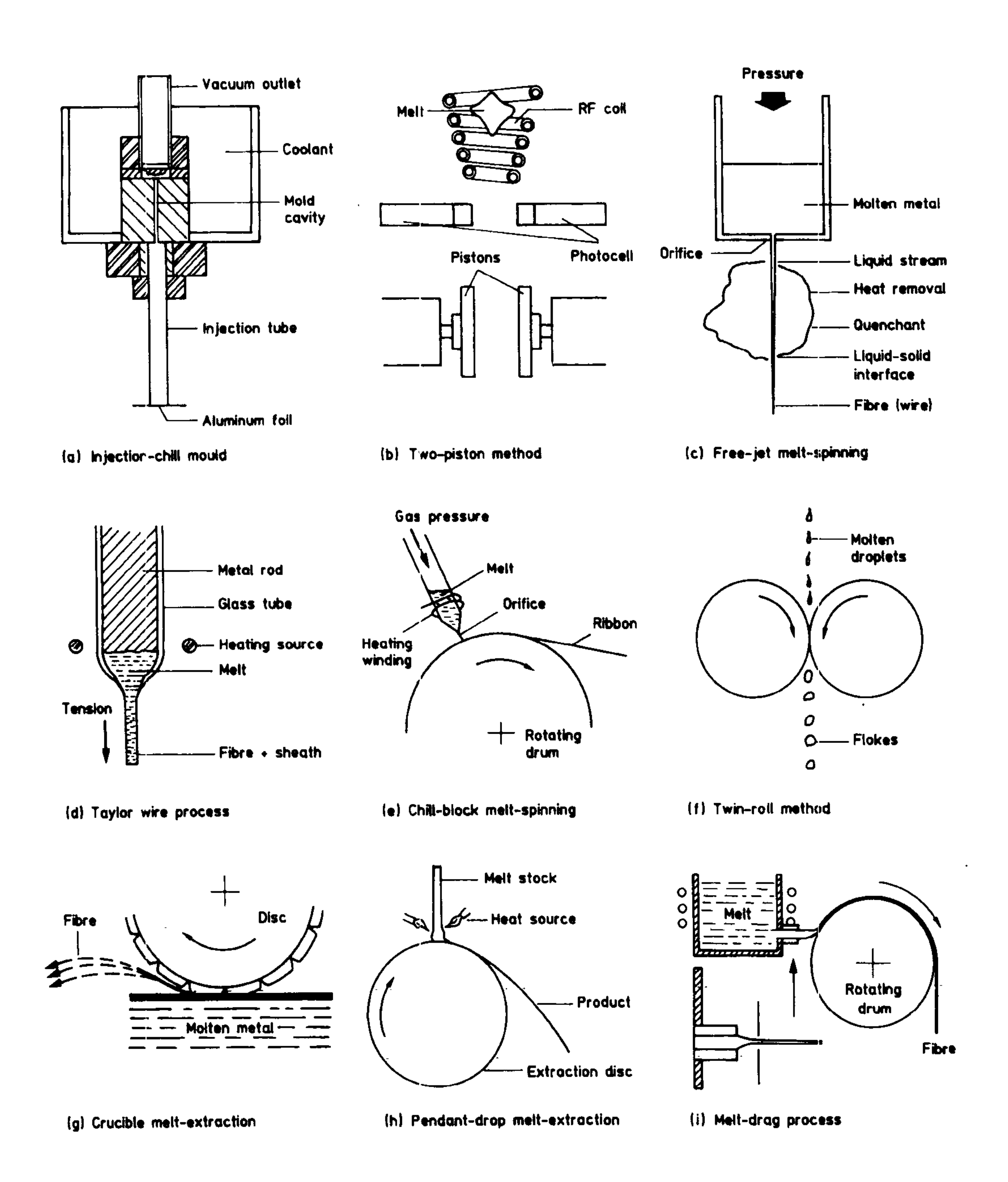



图 1-11 (b) 快速凝固——激冷过程 (Jones, 1982)

材料中。在半固态区中，考虑到在给定温度下释放的熔化热，对热导率进行了修正，指的是液固混合物的热扩散率（例如对于图 1-1 所示的合金凝固）。在连续铸造中，对于在一定的坐标系中拉拔速度为 $R$ 铸件，有时用于稳态的方程为

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 = \alpha \nabla^2 T - R \frac{\partial T}{\partial z} \tag{1-14}$$

其中 $z$ 是生长方向的距离。合金凝固数学模型的建立需要一个详细的凝固模型，这将在后面的章节中介绍。

·p.12·

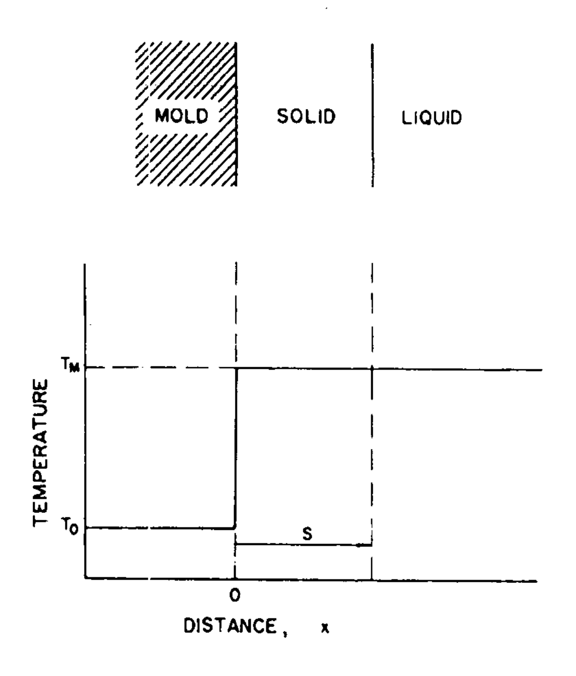



图 1-12 以铸型-金属界面热阻为主的大型平板铸型凝固的温度曲线（Flemings, 1974, 经 McGraw-Hill Book Company 同意）

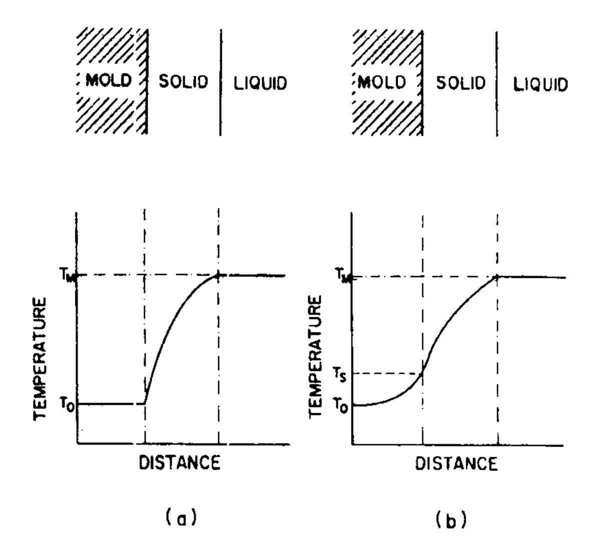



图 1-13 平板铸型凝固时的温度曲线：(a) 凝固金属的热阻为主；(b) 凝固金属和铸型的热阻共同为主（Flemings, 1974, 经 McGraw-Hill Book Company 同意）

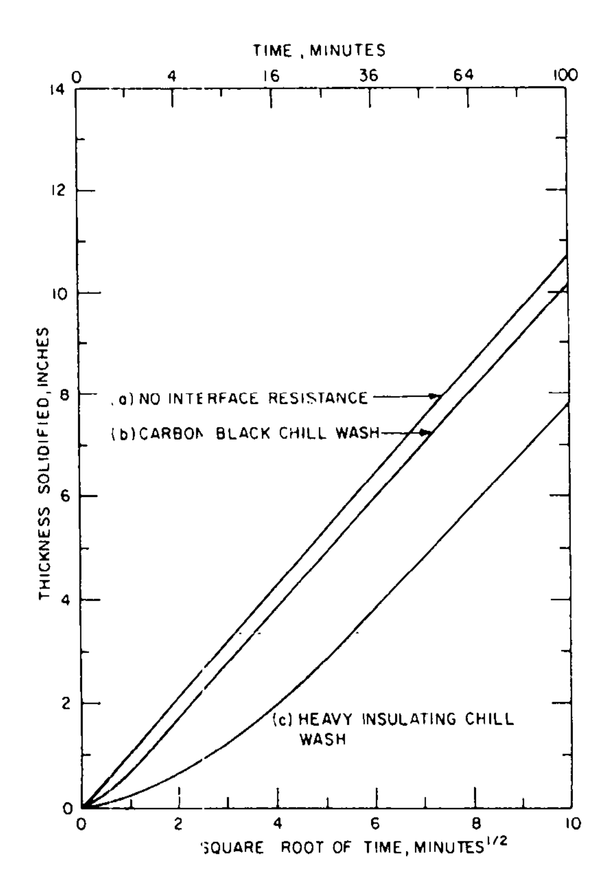



图 1-14 铸铁激冷时纯铁的单向凝固：(a) 无界面热阻；(b) 碳黑激冷涂料 (h 设为 $0.04 cal \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$)；(c) 厚的绝热涂料 (h 设为 $0.004 cal \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$) (Flemings, 1974, 经 McGraw－Hill Book Company 同意)

## 1.4 合金凝固——普通和快速凝固过程

从大型铸锭 $10^{-4} K \cdot s^{-1}$ 的冷却速度到表面处理接近 $10^{9} K \cdot s^{-1}$ 的冷却速度大约 12 等级的范围内，凝固将大量地以树枝晶凝固方式进行。等温线速度从 $10^{-5} m \cdot s^{-1}$ 变化到 $10 m \cdot s^{-1}$ 以上。表 1-1 列出了各种凝固过程的例子和分别对应的冷却速度范围。有工业

**表 1-1 凝固过程中冷速的范围**

| 冷速的范围 | | 生产过程 | 枝晶臂间距 ($\mu m$) |
|---|---|---|---|
| $K \cdot s^{-1}$ | 类型 | | |
| $10^{-4}$—$10^{-2}$ | 慢 | 大型铸件和铸锭 | 5000—200 |
| $10^{-2}$—1 | 中 | 小型铸件和铸锭，连续铸坯和铸棒 | 200—50 |
| 1—$10^{3}$ | 近快速 | 带状铸件，压铸件，粗大雾化粉末优质铸件，喷射铸件，半固态件，复合材料铸件 | 50—5 |
| $10^{3}$—$10^{9}$ | 快速 | 甩带，细小粉末雾化，薄带铸件，电子束或激光表面熔化 | 5—0.05 |

意义的是冷速在 1 到 $10^{3} K \cdot s^{-1}$ 范围的“近快速”凝固，可以获得在 5—50nm 的枝晶臂间

距。此时，铸态组织通常为细小的等轴晶，偏析间距非常小，可以通过后续的热处理获得非常均匀的组织（对于铸锭或连续铸造可以是热机械处理）。冷却速度在这一范围的工艺包括甩带、压铸、粗大粉末雾化、“优质铸件”、喷射铸造、半固态成形和金属基复合材料铸造。冷速更大的过程，如细小粉末雾化、薄带铸造、激光表面熔化等正逐步变得越来越重要（快速凝固技术将在第 15 卷第 2 章和第 3 章中介绍）。

·p.13，14·

在讨论铸件和铸锭凝固时，我们需要首先区分柱状晶凝固和等轴晶凝固，其次区分在凝固中热流流向液态金属的情况和经过生长着的半固态金属流向外面的情况。

·p.15·

图 1-15（a）和 1-15（b）示意地说明在热流流过正在生长的枝晶时，柱状晶和等轴晶的生长。从凝固溶质再分配的角度来看，这两种情形的主要不同在于：对于等轴晶而

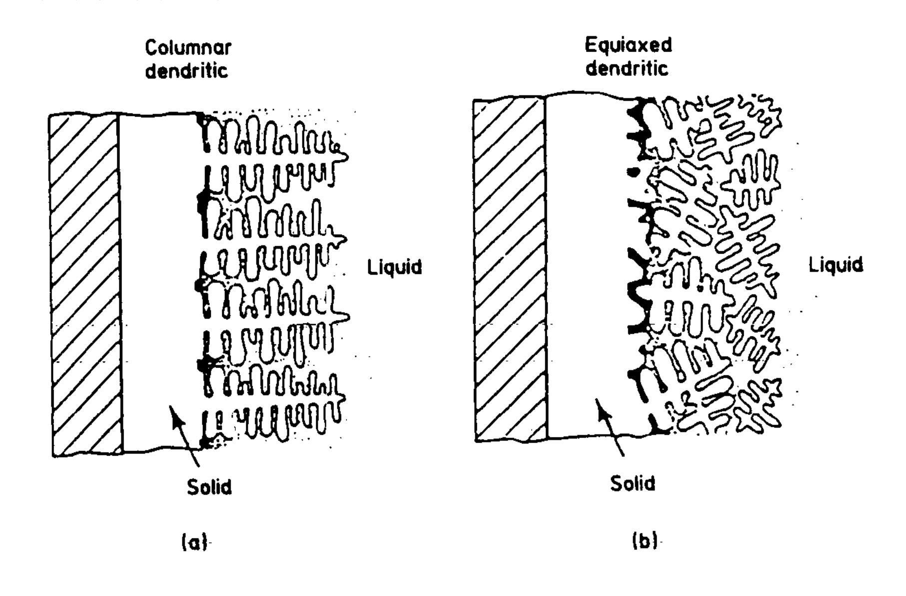



图 1-15　冷的激冷壁中合金的凝固：(a) 柱状晶凝固；(b) 等轴晶凝固

言，开始凝固处的等温线速度 $R_T$ 可能远大于任何给定枝晶端部的速度，它等于：

$$R_T = \delta \dot{n} \qquad (1\text{-}15)$$

其中 $\delta$ 是在生长方向上形核处之间的直线距离，$\dot{n}$ 是生长方向上形核速率。因此即使在凝固前沿移动速度 $R_T$ 很快的情况下，枝晶端部的温度也非常接近液相线温度。

柱状晶或胞晶生长的情形并不是这样的。此时，等温速度和枝晶端部移动速度非常接近，而且在非常快的凝固速度下，我们预计枝晶端部温度和液相线温度的差异将增大。

·p.16·

当热流流向大块的液体时，柱状晶凝固或等轴晶组织凝固呈现在凝固科学家和工程师面前--系列截然不同的问题，这些将在以后的章节中讨论。

## 1.5　等轴组织

我们首先考虑过冷较小，以非均质形核为主的凝固，同时不用考虑在平衡液相线温

度附近的凝固等温线速度和枝晶端部生长。图 1-16 是模型示意图。在任何温度、液 - 固区中 [图 1-16 (c)]，液相的成分都由平衡液相线确定 [图 1-16 (b)]。在液 - 固区中

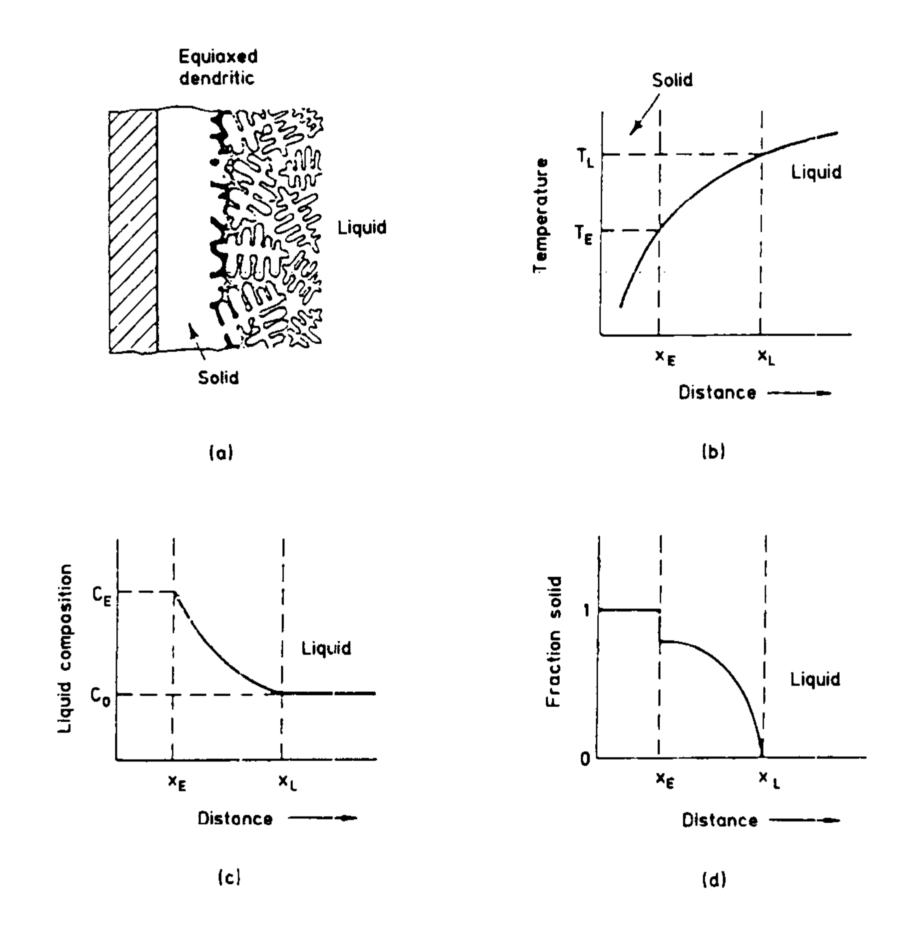



图 1-16 等轴凝固模型：(a) 枝晶组织；(b) 温度曲线；(c) 液相成分随距离的变化；(d) 固相分数随距离的变化 (Flemings, 1974, 经 McGraw-Hill Book Company 同意)

任何点的液相分数 (或 固相分数) 通过 "杠杆方程" 或下面将提到导数解析式计算。除了在图 1-16 中隐含的假设界面处于平衡状态和不考虑过冷以外，杠杆方程假设没有宏观传质，没有熟化的影响或者其它生长中的重熔过程。它可用一种不同的形式表达为

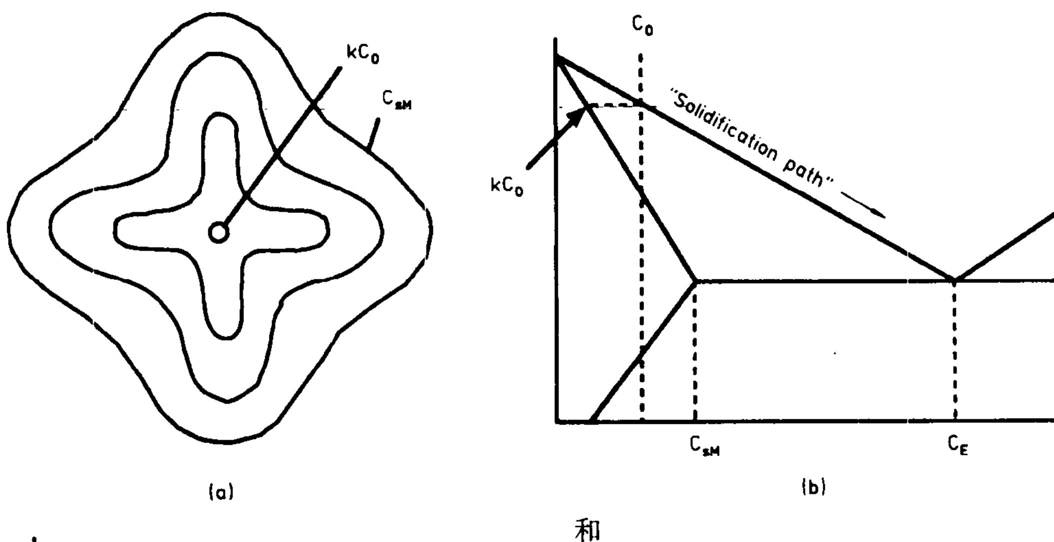
$$\frac{\partial C_L}{\partial f_L} = -(1-k)\frac{C_L}{f_L} \tag{1-16}$$

这个方程的解已较早地给出，如式 (1-2)。这个解也可用固相成分表达为式 (1-3)，针对分配系数 $k$ 为常数的二元合金，它描述了在整个铸件或铸锭中的微观偏析。对于简单的二元合金，计算结果如图 1-17 所示。

·p.17·

我们已知道在大多数实际情况下，枝晶凝固过程中固体中的扩散改变微观偏析。Brody 和 Flemings (1966) 最先定量地分析了它，并导出了固态扩散的一个简单的、近似的解析表达式 (修正的杠杆分析)

$$C_s^* = kC_o\left(1 - \frac{f_s}{1+\alpha k}\right)^{k-1} \tag{1-17}$$



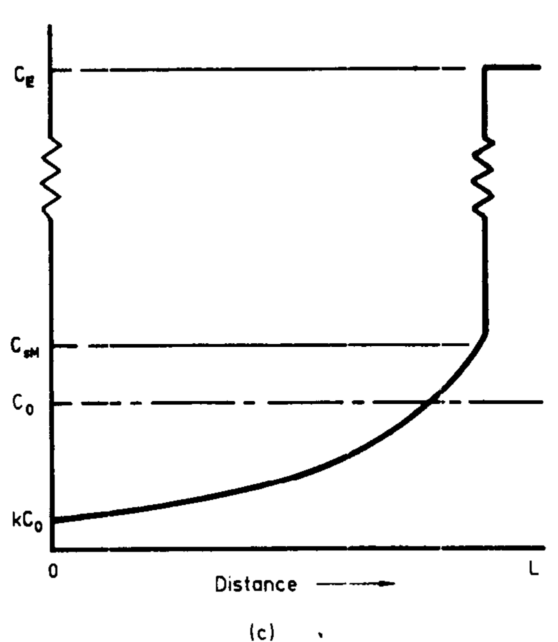




图 1-17 微观偏析的形成：（a）凝固后初生柱状晶臂横断面上的等成分线；（b）显示凝固路径的相图；（c）从枝晶中心沿着径向测定的微观偏析

和

$$x = \frac{4D_s t_f}{d^2} \tag{1-18}$$

其中 $D_s$ 是溶质在固体中的扩散系数，$t_f$ 是凝固时间，$d$ 是枝晶臂间距。这个分析是非常近似的，仅适用于 $\alpha$ 值较小的情况。采用非常精确的数值解方法对 Al-4.5%Cu 合金微观偏析进行计算，结果如图 1-18 所示。

·p.18·

自从上述工作和同期的实验结果（Brody 和 Flemings，1966；Bower 等，1966）发表以来，已经进行大量的理论细化工作。Ohnaka（1986）导出了一个简单的表达式，并精确地计算了凝固过程中液相的成分。Clyne 和 Kurz（1981）给出了一个同样是近似的解析方程，但在 $\alpha$ 值大时有准确的范围。Kobayashi（1988）最近给出了一个修正的解析解，但是它很难应用。Yeum，Laxmanan 和 Poirier 导出了一个计算效率高的有限元计算方法来计算微观偏析（Yeum 等，1989）。Kirkwood（1984），Ogilvy 和 Kirkwood（1987）首次将枝晶臂粗化结合到微观偏析模型中，后来 Mortensen 导出了它的解析表达式（Mortensen，1980）。Allen 和 Hunt（1976，1979）首先发现由于成分驱使着溶质扩散使得枝晶臂趋向于沿着温度梯度“爬升”。另外，最近 Riedl 和 Fischmeister（1990）详细地阐述了枝晶臂爬升的影响和它对微观偏析的影响。然而，仍没有人将这种影响考虑到上面叙述的一般的微观偏析模型中。

在较小的过冷的非均质形核的等轴组织中，形成偏离杠杆公式预测结果的微观偏析最主要的原因可能是凝固过程中固相中的扩散。图 1-19 对比了在 Fe-1.52wt%Mn 合金中采用上述不同公式计算的锰偏析结果。分析仅仅在表征固态扩散的解析式或计算方法不

同（包括对枝晶形状的假设）。

·p.19·

发生在凝固过程中固态扩散的范围取决于凝固时间，与扩散距离（此处为枝晶臂间距）成反比，因为枝晶臂间距像在下面讨论的那样取决于凝固时间的立方根，这样，最后的微观偏析与凝固时间的关系很小（例如，对于给定的合金和冷却速度）。图 1-20 是 Michael 和 Bever 的研究结果的一个例子，其中，严重的微观偏析是在铝铜合金中通过大量的非平衡共晶体测量的。对于所研究的合金，在冷却速度为 $10^{-2}$ K·s$^{-1}$—$10^{2}$ K·s$^{-1}$的范围内，枝晶间的共晶增加两倍或更多。在所采用的最高的冷却速度下，大约为 $10^{2}$K·s$^{-1}$，测定得非平衡共晶体的数量与杠杆公式预测的相似。最近，人们在上述凝固模型的基础上，同时考虑到凝固和粗化的影响解释了这些以及类似的实验结果（Brody 和 Flemings，1966；Bower 等，1966；Basaran，1981；Roosz 等，1984；Sarreal 和 Abbaschian，1986；Halder 等，1987；Jones，1984）。

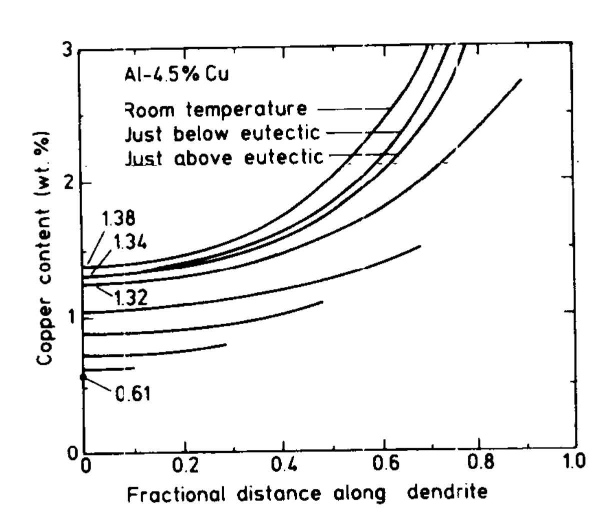



图 1-18 在凝固中不同时间时枝晶臂横断面成分的计算结果，反映出固态扩散的影响，每一条曲线都是从枝晶臂的中心延伸到任一时刻的液-固界面（Brody 和 Flemings，1966）

在这些等轴组织中，即使在所研究的最大冷却速度时，冷却速度对最终偏析的程度影响也不太大，但对偏析间距（例如，枝晶臂间距）却有很大的影响。图 1-21 总结了 Al-4.5%Cu 二元合金大范围的研究数据（Jones，1984）。穿过点的直线是：

$$d = 50\varepsilon^{-1/3} \qquad (1\text{-}19)$$

其中 $d$ 是枝晶臂间距（微米级），$\varepsilon$ 是冷却速度（K·s$^{-1}$）。决定枝晶臂间距的因素现在通常都认为是发生在凝固中的熟化。可见，这种关系，以及熟化的重要性一直延伸到超过近快速凝固速度范围之上。

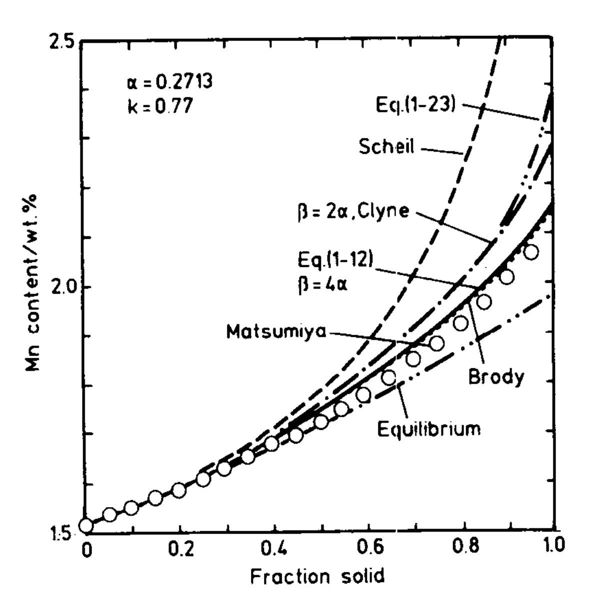



图 1-19 Fe-1.52Mn 合金中锰偏析计算结果的对比（Ohnaka，1986）

·p.20·

枝晶臂间距之所以具有工程意义主要是因为它决定着获得完全均质的材料溶质必须扩散的距离。当枝晶臂间距大于近快速凝固获得的枝晶臂间距（大约 50μm 以上）时，在工业合金中获得完全均匀化所需的时间变长。而且，实践已证明即使是对粗大枝晶组织再进行热加工也不能完全消除成分上的不均匀。

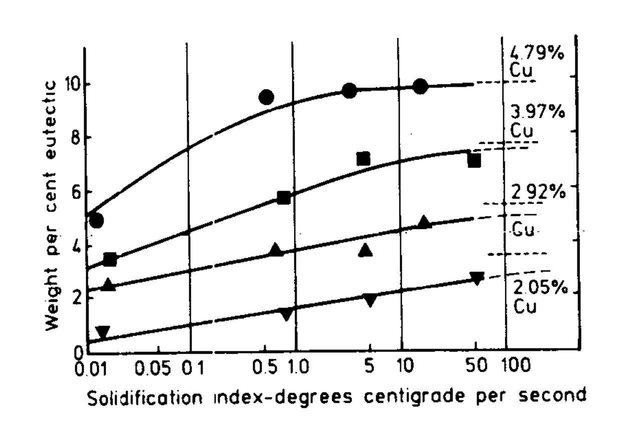



图 1-20 铝铜合金共晶体重量分数随“凝固指数”（冷却速度）的变化（Michael 和 Bever，1954）

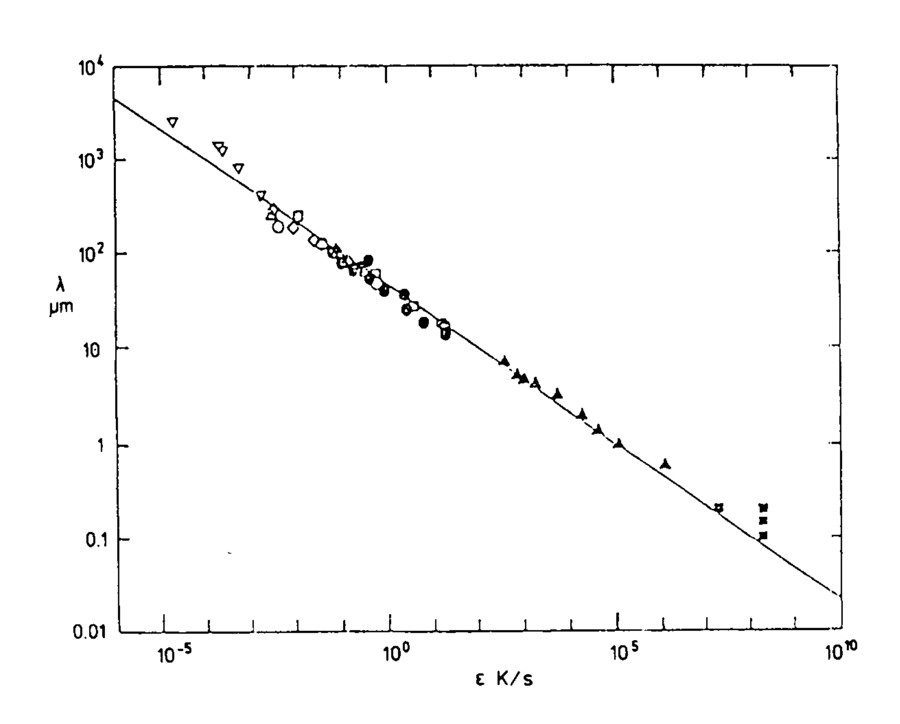



图 1-21 Al-4.5%Cu 合金枝晶臂间距随冷却速度的变化，实验数据来自于大量不同的研究（Jones，1984）

比如，图 1-22 是 Al-4.5%Cu 合金固溶处理的计算结果。固溶温度、时间和偏析间距（枝晶臂间距）是决定固溶效果最重要的因素。一个中等大小，枝晶臂间距为 200μm 的砂型铸件，标准的工业化热处理后并没有因为热处理而大量地减少存在的共晶体体积分数。根据图 1-22，消除第二相需要将近 40h。这与实际观察的结果相一致，实践表明常规的热处理过后大量的第二相残留在砂型铸件中。在另一方面，现代的“优质”铝铸造厂把激冷应用到他们的铸件中以保证枝晶臂间距小于 50μm。而且，他们采用高纯度的材料和精确控制的设备，因此可以在热处理合金熔点（共晶温度）的 10—20℃附近进行固溶处理。在这些温度下 2.5h 的固溶处理已足够使第二相溶解。

值得补充的是在凝固速度接近近快速凝固速度的凝固过程中，凝固行为（包括微观

偏析和二次枝晶臂间距）将不受晶粒大小的影响，也不受晶粒组织是等轴还是柱状晶的影响。

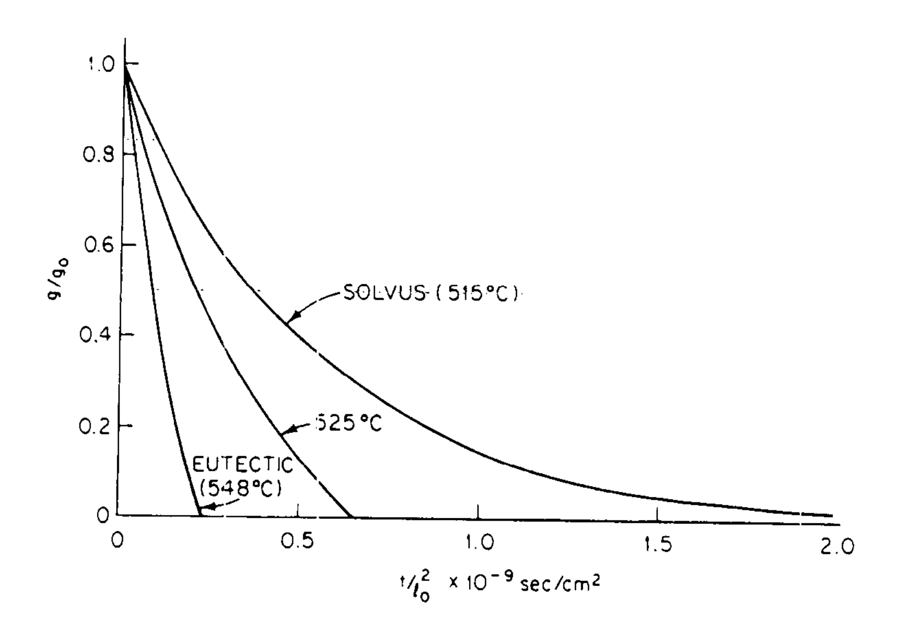



图 1-22 Al-4.5%Cu 合金固溶速度的计算结果：符号 $g$ 和 $g_0$ 代表最终和初始第二相的体积分数，$l_0$ 是枝晶臂间距的一半，$t$ 是时间（Flemings1974，经 McGraw – Hill Book Company 同意）

## 1.6 热流和力学性能

·p.21·

凝固中热流的现代数学模型普遍是基于类似于图 1-16 的物理模型（Clyne，1984；Rappaz，1989）。图 1-23 是 Campagna（Campagana，1970；Flemings 和 Shiohara，1985）的一些计算结果，他的物理模型恰好就是图 1-16 所示的物理模型，选用的合金是 Al-4.5%Cu，图中的数据是在 Biot 数为 0.6 的水冷金属型中凝固时的结果（其中 Biot 数定义为 $hL/k$，$h$ 是铸型与金属界面的热传导系数，$L$ 是金属的半厚度，$k$ 是金属的导热系数。枝晶端部和液相等温线的移动随时间平方根的变化显示在左上方。凝固过程的平均冷却速度显示在中间的曲线，枝晶端部移动速度显示在底部。我们可以用这个结果和图 1-21［或方程（1-19)］来说明几个重要工业过程中的工程特征。

·p.22·

首先让我们来考虑一厚为 100mm 两面冷却的 Al-4.5wt%Cu 合金平板。铸型-金属界面的热阻是铸造过程中碰到的典型热阻（大约为 0.004cal·cm$^{-2}$·s$^{-1}$·K$^{-1}$），所以 Biot 数等于0.6。从图 1-23 可见，冷却速度从表面的大约 3.0K·s$^{-1}$变化到中心的 1.0K·s$^{-1}$。对应的枝晶臂间距从表面的 35μm 变为中心的 50μm。从图 1-24 的固溶处理、急冷和时效处理后合金实验结果可见），此范围对应着好的力学性能。图 1-25 给出了在整个厚度上预计的枝晶臂间距和力学性能的变化。

同样厚度的铸件在砂型中凝固的速度理所当然非常慢。一个这样大的铝合金铸件将一直以约为 0.02K·s$^{-1}$的冷速凝固，大约比上面的激冷平板中心慢 50 倍。整个砂型铸件的枝晶臂间距大约为 200μm，不可能获得完全的成分均匀化，同时从图 1-24 可以知道，

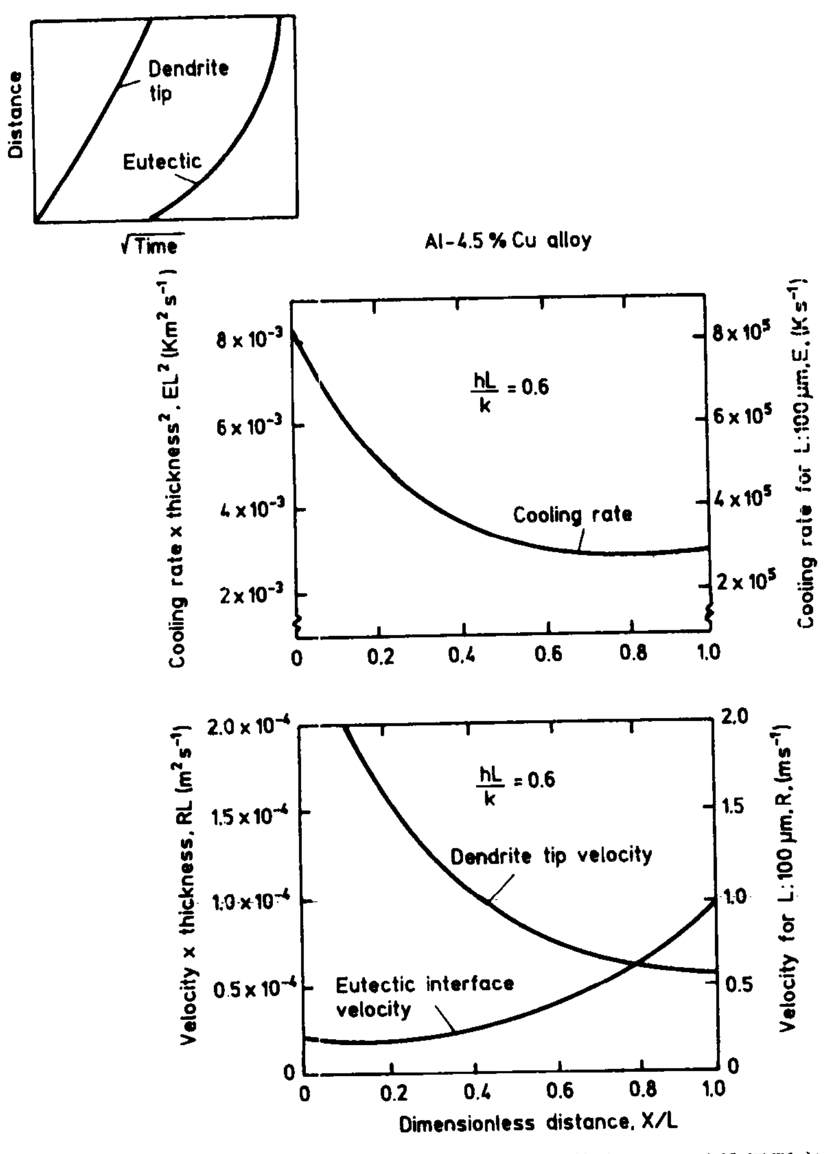



图 1-23　水冷铸型 Al-4.5%Cu 合金的凝固。Biot 数为 0.6，无量纲距离是距表面的距离和金属半厚度的比值（Flemings 及 Shiohara，1985）

它的力学性能也非常差。

上面的关系被铸造工作者用来生产“优质铸件”，可以在整个铸件中获得如图 1-24 所示的高的力学性能。在砂型铸造中，可以通过在铸型的适当位置以适当的间隔放置“冷铁”，以便铸件以与上面提到的激冷铸件相当的冷却速度凝固，最终获得的枝晶臂间距大约小于 50μm。在实际生产中，客户有时要求把检测枝晶臂间距作为控制生产过程的一种方法。

我们也可以考虑压铸过程的凝固行为。压铸件凝固时的铸型-金属热传导系数通常比激冷砂型的高，我们估计厚为 3mm 的压铸件将以 Biot 数为 0.6 凝固，这样我们可以用图 1-23 来估计凝固中的冷却速度。表面的冷却速度将超过 $3\times10^3 K\cdot s^{-1}$，中心处的冷却速度是前者的三分之一。枝晶臂间距大约是上面提到的激冷砂型件的十分之一，表面约为 3μm，中心为 5μm。这样高的冷却速度通常预计将获得非常好的力学性能，但是，基于一系列的原因，现在大多数的压铸件没有获得那样好的力学性能。其中的原因包括

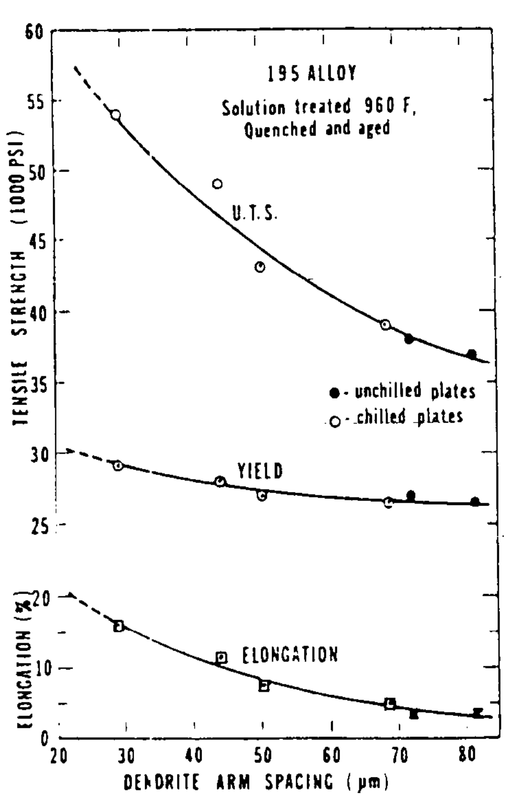



图 1-24　Al-4.5%Cu 合金的力学性能随枝晶臂间距的变化。合金经过固溶处理、淬火和热处理（Flemings 和 Shiohara，1985）

浇铸时空气和其它气体的卷入，难以完全补缩。另外，用于压铸的大多数合金不是高性能合金，通常选择成本低、容易铸造的合金。

显而易见，压铸中可能获得非常快的冷却速度，将使铸件获得较好的力学性能和可靠性。也许新的工艺比如半固态成形（流变铸造）将促使压铸获得潜在的高性能产品。

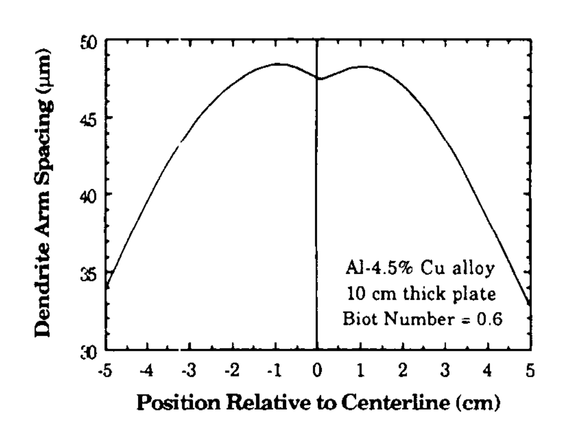
作为快速过程中以非常快的速度凝固的例子，我们可以考虑厚为 100μm 从两边凝固的 Al-4.5%Cu 合金"急冷"薄带。此时具有高的热传导系数，Biot 数为 0.6。所以我们又能用图 1-23 来计算冷却速度。现在表面的冷却速度为 $3\times10^6 K\cdot s^{-1}$，中心的为表面的三分之一。从图 1-21 可知，枝晶臂间距从表面的 0.35μm 变化到中心的 0.5μm。

另外，在近快速凝固范围之上的凝固过程中，形核频率将未必是越来越非常高，所以枝晶端部的生长速度能够保持一个较低的值。在这种情况下，杠杆定律不再适用，我们必须采用这篇文章的后一部分分析来描述枝晶的生长过程。

表 1-2 总结了前面几段提到的冷却速度和枝晶臂间距的计算值。

**表 1-2　几种等轴凝固 Al-4.5%Cu 合金试样冷却速度和枝晶臂间距实例**

| 实例 | 表面 | | 中心 | |
|---|---|---|---|---|
| | 冷速 ($K\cdot s^{-1}$) | DAS (μm) | 冷速 ($K\cdot s^{-1}$) | DAS (μm) |
| 100mm 厚砂型铸件 | 0.02 | 184 | 0.02 | 184 |
| 100mm 厚激冷铸件 | 3.2 | 35 | 1.2 | 47 |
| 3mm 压铸件 | $3.6\times10^3$ | 3.3 | $1.3\times10^3$ | 5 |
| 100μm 急冷滴 | $3.2\times10^6$ | 0.35 | $1.2\times10^6$ | 0.5 |



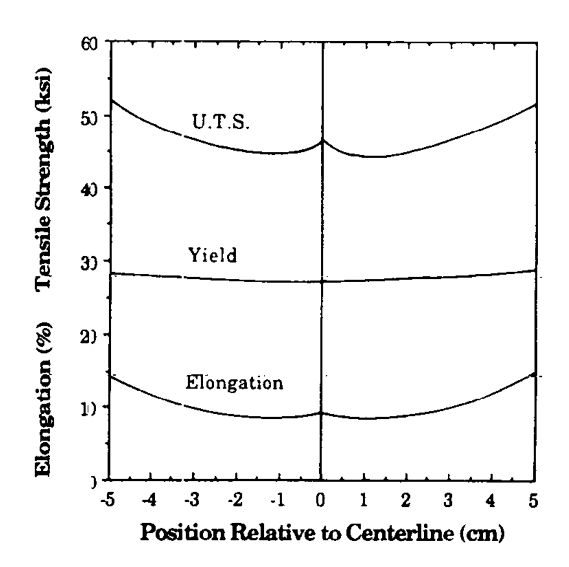




图 1-25 厚度为 100μm 的 Al-4.5%Cu 合金激冷平板计算的枝晶臂间距和力学性能在整个厚度上的变化

·p.24·

## 1.7 新型近快速凝固过程中的微观偏析

分析考察几种在近快速冷速范围内经常实践的过程是很有意义的，在这些过程中冷却行为不同于上面提到的非常普通的过程。图 1-26 是其中之一的“喷射铸造”的示意图。在其过程中金属被喷射雾化，在飞行中部分凝固，然后沉积成平板或其它形状。这个凝固的第一步可能涉及一些过冷，当然包括快的速度；后一步的凝固是较慢，取决于与基体或周围的热交换。然而却发现最终偏析的间距稍微小于从枝晶臂间距与凝固时间直接的直线关系（Mathur 等，1989）的预测值。

在半固态成形（流变铸造）中（Flemings 1974；Flemings 和 Yong，1978），如图 1-27，初始出现在金属中的固相粒子可能相对比较大（50μm 或者更大），但是在后阶段（比如在金属铸型中）凝固可能是非常快的。目前仅仅在这些合金中研究微观偏析和微观偏析的均匀化（Molena 和 Kool，1989）。

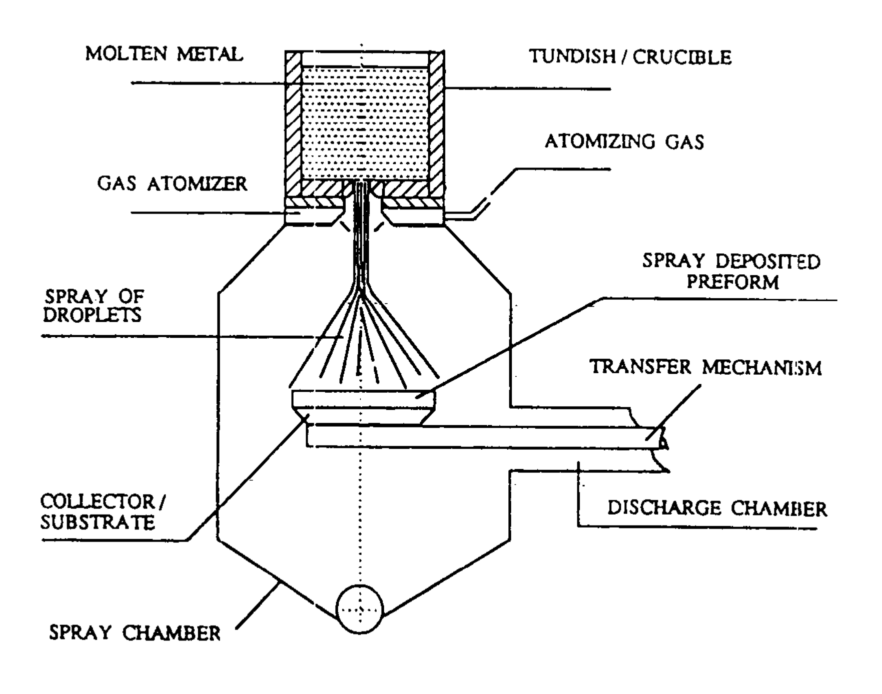



图 1-26 "Osprey"过程示意图（Marthur 等，1989）

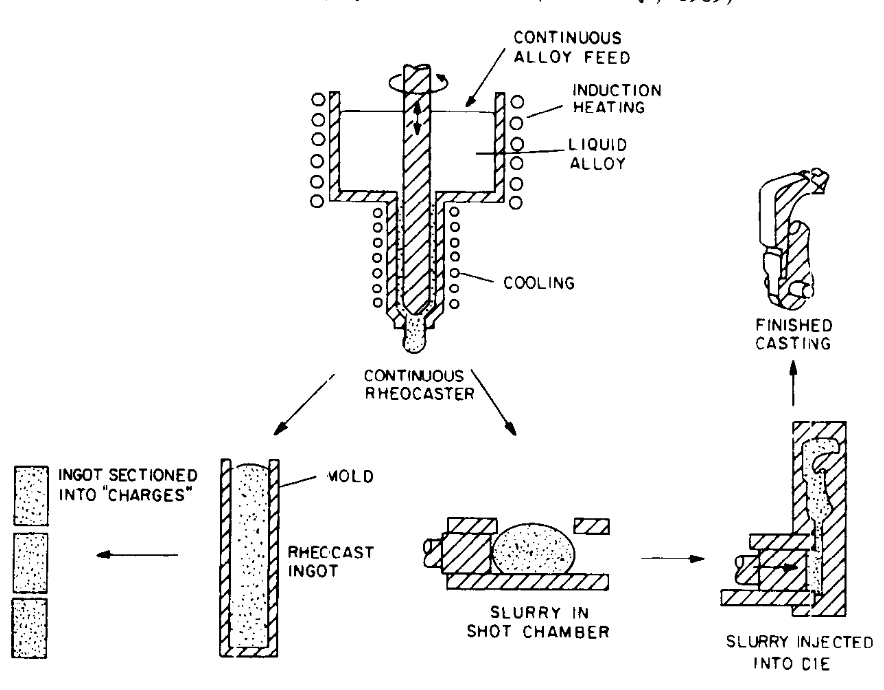



图 1-27 流变铸造过程（Flemings 和 Young，1978）

·p.25·

这类中的第三个过程是金属基复合材料的铸造。在这种铸造的一种形式中，金属浸渗入陶瓷预制块中。如果预制块的温度低于合金的液相线温度时，移动前沿的初始凝固非常快，随后的凝固取决于与铸型的热交换（Mortensen 等，1989；Masur 等，1989）。发生在这些复合材料中粗化枝晶的数量是有限的（至少在现在所研究的合金中），因为当枝晶的尺寸相当与预制块的间隙时粗化将停止，所以在这种情形下最终微观偏析远比常规凝固过程中的小（Mortensen 等，1988）。图 1-28 是纤维增强复合材料中枝晶粗化过程的示意图。图 1-29 说明了在定向凝固中当局部凝固时间大于临界值（它取决于复合材

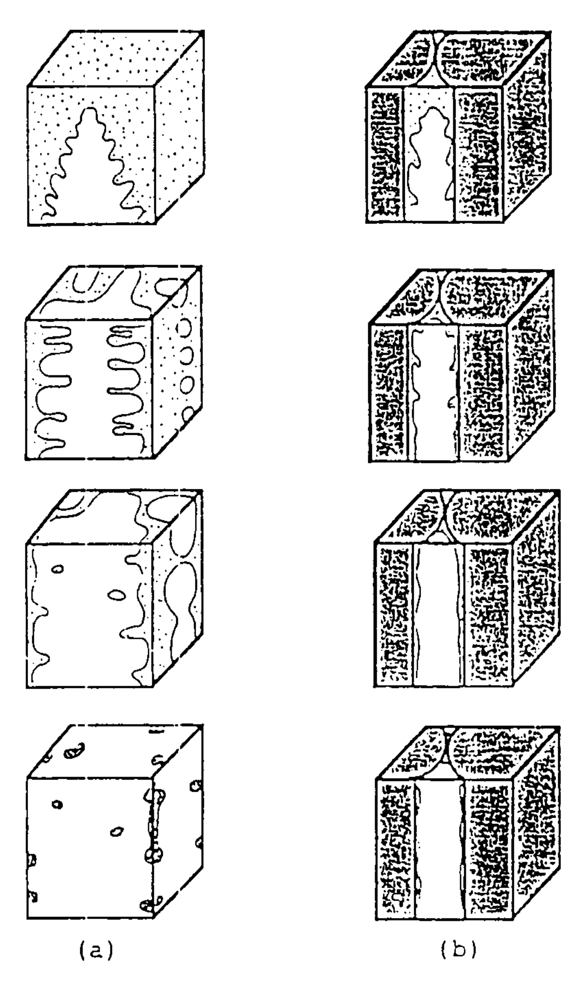



图 1-28 粗化演变示意图：(a) 在常规铸件或铸锭；(b) 在金属基复合材料纤维的间隙中

料的间隙)时，由于固态扩散进入臂间，而臂的粗化能力受到纤维的限制，所以枝晶组织消失了。注意：与常规热处理消除第二相的时间相比，在这种情况下第二相消失的时间可能非常短。比如图 1-29 中消除枝晶间共晶体的时间小于 100s，而具有类似枝晶间距的材料的热处理大约需几小时。

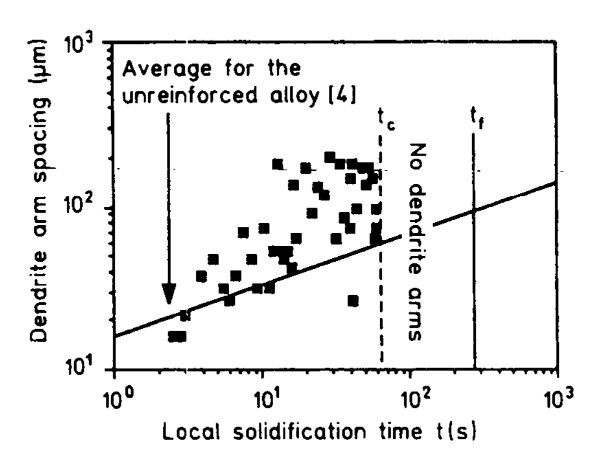



图 1-29 在均匀纤维金属基复合材料定向凝固中，凝固时间和枝晶臂间距的关系。当枝晶臂粗化到接近纤维间隙所允许的最大值时，枝晶组织(和微观偏析)消失了(Mortensen 等，1988)

·p.26·

## 1.8 合金凝固——柱状生长

在“约束”型柱状晶生长中(生长伴随着热流流过半固态区),枝晶端部的温度可能显著地降低,直到液相等温线温度以下,如图 1-30 所示的实例。端部过冷范围的计算已引起凝固科学家的注意达数年。

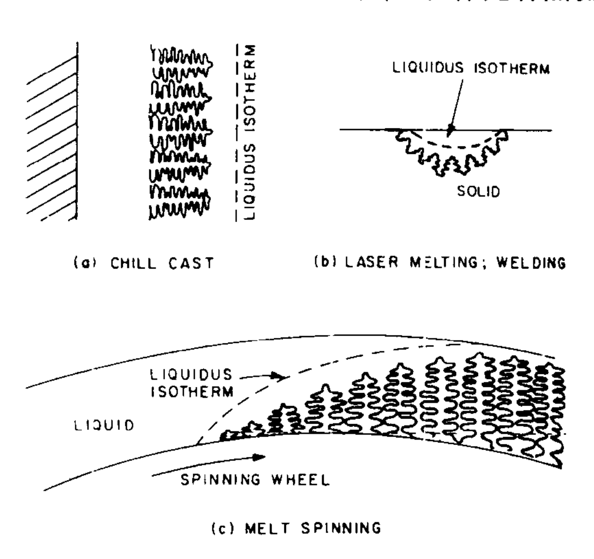



图 1-30 柱状枝晶生长快速凝固过程的例子;热流流过正在生长的固相区

早已知道能够引起枝晶端部过冷有三个原因:界面曲率对平衡熔点的影响、热或溶质从生长端部的扩散和界面动力学。最近 Kurz, Giobvanola 和 Trivedi 的模型(“KGT”模型)用扩散场,确定端部半径的最短临界不稳定波长和生长速度相关的分配系数 $k$ 的 Ivantaov 解综合了所有的三个影响因素(Kurz 等,1986)。

图 1-31 是采用 KGT 模型计算的枝晶端部温度随生长速度变化的结果($k=k_0$)。计算假设端部生长到等温熔体中,所以 $(G/R)=0$。

·p.27·

然而,即使 G 值很快地增大,曲线基本上不变化,比如 Biot 数为 0.6 的 Al-4.5%Cu 合金(图 1-23 的例子)在 $G/R=1.5\times10^6\mathrm{K\cdot s\cdot m^{-2}}$ 时的凝固没有考虑凝固速度。当取这个 $G/R$ 值时,图 1-31 没有明显的变化。

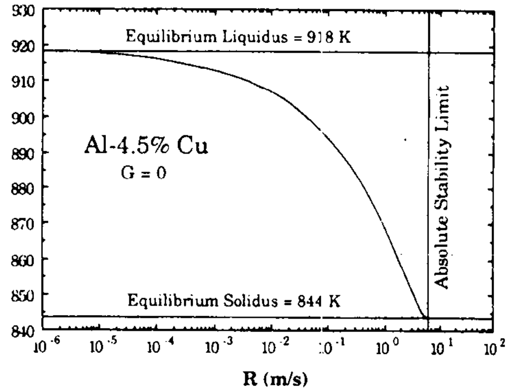



图 1-31 枝晶端部温度随端部移动速度的变化,采用 KGT 模型计算的 Al-4.5%Cu 合金的柱状晶生长($k=k_0$)(Kurz,等,1986)

图 1-31 的曲线假设平衡的界面动力学。注意在端部移动速度低到 $10^{-3}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$ 时存在显著的端部过冷,过冷随端部移动速度的增加而增加,在 $6.3\mathrm{m\cdot s^{-1}}$ 时达到最大值。这个值首先被 Mullins 和 Sekerka 描述为“绝对稳态的极限”(Mullins 和 Sekerka,1964)。在这个速度下,凝固具有平界面,成分为均匀的固相成分 $C_0$。

依据简单的动力学理论,我们认为:在相当快的生长速度下,由于“溶质捕获”,分配系数将显著地偏离平衡值。最初由 Aziz(Aziz,1982)提出并被综合进 KGT 模型中,函数关系为

$$k=\frac{k_0+\dfrac{a_0R}{D}}{1+\dfrac{a_0R}{D}} \tag{1-20}$$

其中 $k$ 和 $k_0$ 分别是动态和平衡分配系数，$D$ 是界面处的溶质扩散系数，$a_0$ 是一个与原子间隙有关的长度比例。公式（1-20）显示出在一定速度范围内 $k$ 值从 $k_0$ 增加到 1。以 Al-4.5%Cu 为例，同时假设 $a_0 = 0.5\text{mm}$，这个速度范围大约在 1 到 $100\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$的范围内。

·p.28·

对于相当稀薄的合金，我们认为绝对稳态极限在比溶质发生捕获的速度还要低的速度下，而对较高的溶质含量，溶质捕获是重要的。对 Al-4.5%Cu 合金，像上面预示的一样，在 $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$的低速度下发生显著的捕获。

图 1-32(a)是在上面提到的情况中，在平衡 $k$ 时端部成分产生的变化。当达到绝对稳态时，端部成分以最低的速度从 $k_0C_0$ 变到 $C_0$。图 1-32(b)显示了采用最近 Giovanola 和 Kurz(1990)的经验公式来“修正”在端部的“KGT”解析式和端部后的杠杆方程对最后微观偏析的计算结果，表 1-3 总结了 Al-4.5wt%Cu 合金以这种方式凝固的几个例子中端部过冷的一些计算结果。然而，必须明白这些计算结果只有在达到每秒十分之几米的速度下才可能有效。在较快的速度下，由于“溶质捕获”我们认为 $k$ 不再等于 $k_0$。

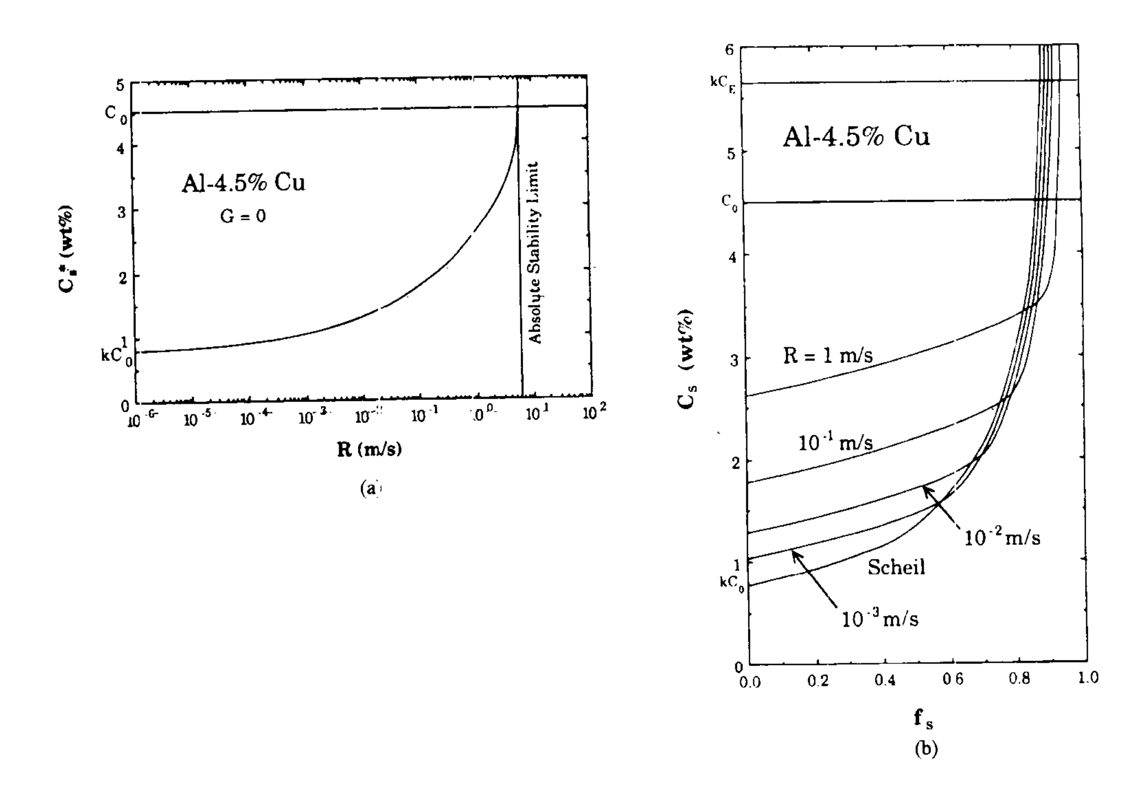



图 1-32 $k = k_0$ 时采用 KGT 模型(Kurz 等,1986)计算的在 Al-4.5%Cu 合金中的微观偏析。(a)枝晶端部成分随端部移动速度的变化；(b)采用 Giovanola 和 Kurz(1990)经验修改式计算的沿枝晶臂中心线向外的溶质再分配

**表 1-3 几个实例中，Al-4.5%Cu 合金柱状晶生长端部过冷的计算结果**

| 实 例 | Tip 速度 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) | 冷速 ($\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$) | Tip 过冷度 (K) |
|---|---|---|---|
| 100 mm 厚激冷铸件 | $2.5\times10^{-3}$ | 1.5 | 7 |
| 3 mm 压铸件 | 0.09 | | 25 |
| 100 μm 急冷滴 | 2.5 | 1 | 67 |

注：每例中的计算均取表面至中心距离的一半位置，并假定 Biot 数为 0.6 时呈柱状生长。

在端部，$k$ 与 $k_0$ 的预测误差得到快速凝固 Al-4.5% Cu 合金的实验结果所证实（Boetlinger 等，1987）。在 $k = k_0$ 时，端部成分的 KGT 分析结果明显低于观测到的［图 1-33（a）］，同时与速度相关 $k$ 的假设使得 KGT 模型与实验得到很好的吻合（Kurz 和 Givanola，1988），最后的枝晶臂整体的溶质分布示于图 1-33（b）。

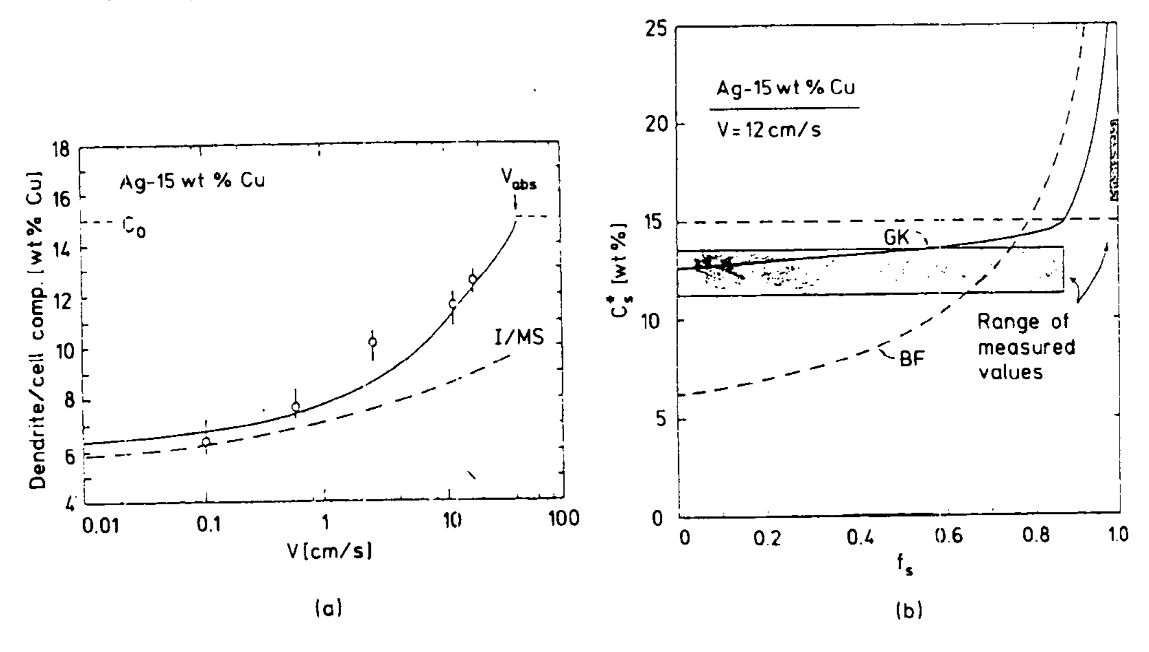



图 1-33 快速凝固 Ag-15wt% Cu 的微观偏析：（a）枝晶端部的成分，数据来源于 Boettinger 等，（1987），实线是 KGT 模型（Kurz 等，1986），虚线是同样模型 $k = k_0$ 时的计算结果；（b）溶质再分配。实线是 KGT 模型采用经验修改式（Giovanola and Kurz，1990）计算的结果。虚线是 Brody 和 Flemings（1966）的结果

·p.29·

## 1.9 合金凝固——热流流向大量的液体

在凝固之前或之中，当热直接从液体流向周围时，热量将从生长的枝晶端部流向液体，发生再辉（至少局部）。我们有时在普通铸件或铸锭中凝固开始时看到一点这样的再辉。我们采用干净的熔融金属并且在不与具有催化晶化的物质相接触的条件下凝固时，可以在一小点或大块的试样或连续过程中获得大的过冷。

例如图 1-34，一个液滴过冷到低于平衡液相线温度 $T_L$ 的 $T_i$ 温度。在液滴的左部发生生核，并且枝晶从左长到右。此时整个液滴的温度如图 1-34（b）所示，同时热量主要流向液体中。在大的过冷下，枝晶前沿穿过试样的移动非常快，所以，局部再辉的速度可能的确非常快。

枝晶在过冷熔体中的生长速度与前面章节中讨论的约束型生长采用同样的方法处理。另外，枝晶端部移动速度随过冷变化的数值解与早先采用 KGT 模型（Lipton 等，1987）计算的 Al-4.5%Cu 的非常接近，如图 1-35。与之重叠的是图 1-31（KGT 模型）非过冷熔体中的生长速度曲线。现在许多工作者正在研究过冷熔体的枝晶生长，并且把实验结果和这些以及其它的分析进行对比。Wu 等人的研究结果如图 1-36 所示。

·p.30·

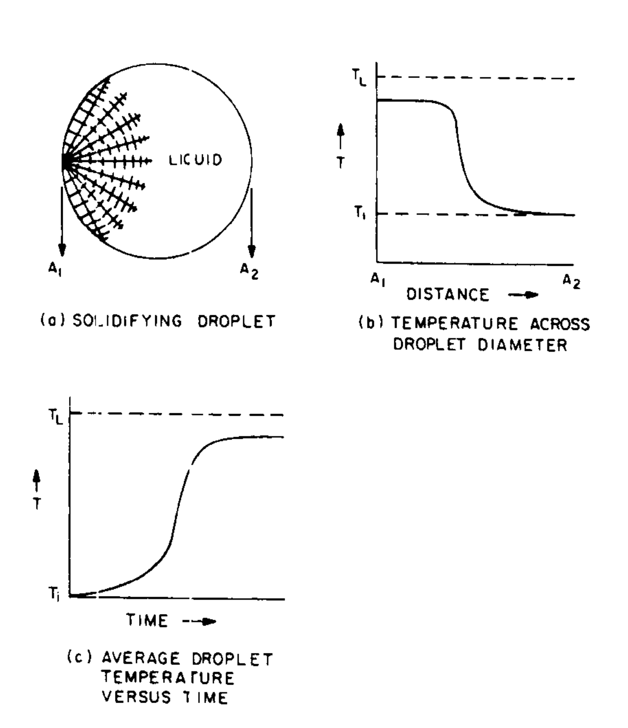



图 1-34 过冷合金液滴的凝固，$T_i$ 是初始温度

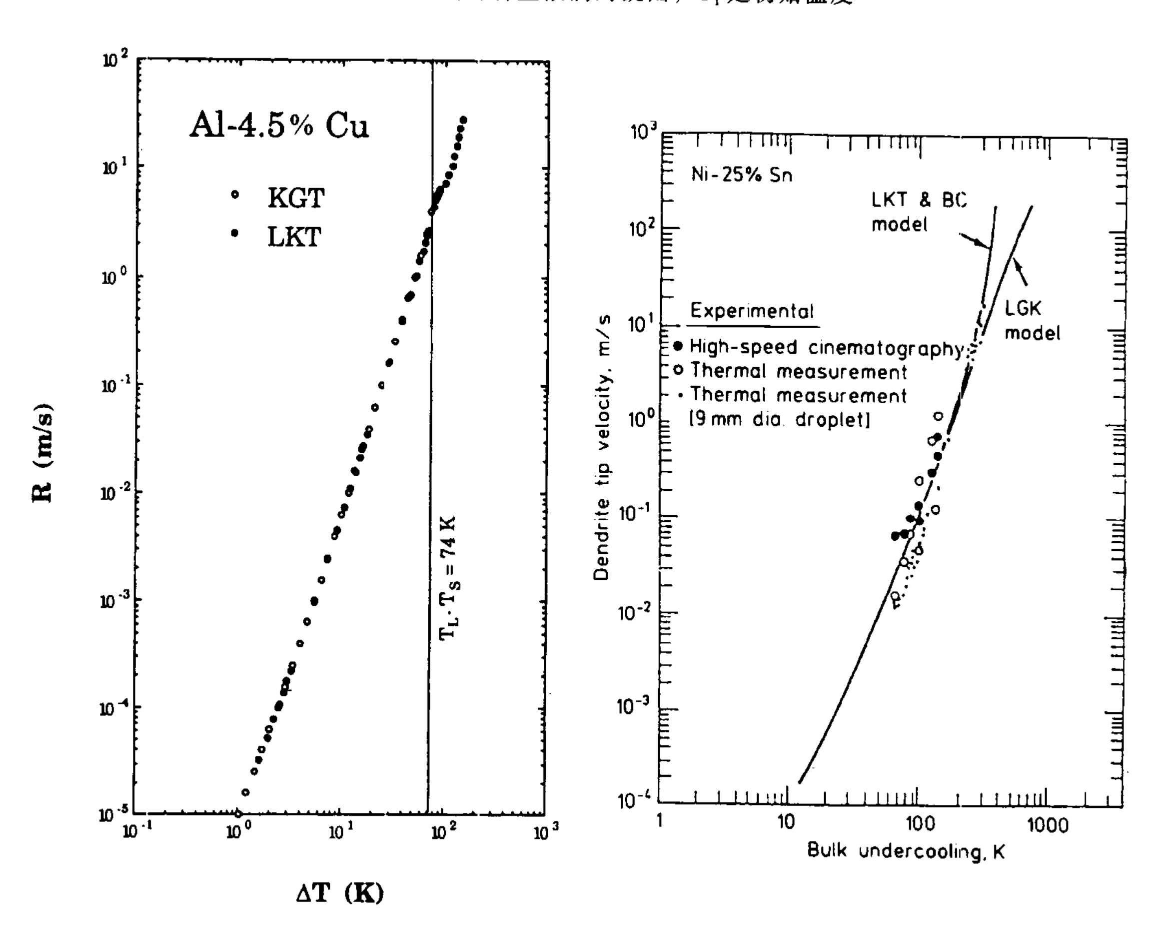



图 1-35 采用 Kurz 等的 KGT 模型和 Lipton 等，(1987) 的 LKT 模型对约束和自由枝晶生长速度随过冷的预测的对比，假设 $k = k_0$

图 1-36 Ni-25wt%Sn 合金中枝晶端部移动速度随过冷的变化，实验结果和三种理论模型预测结果的对比

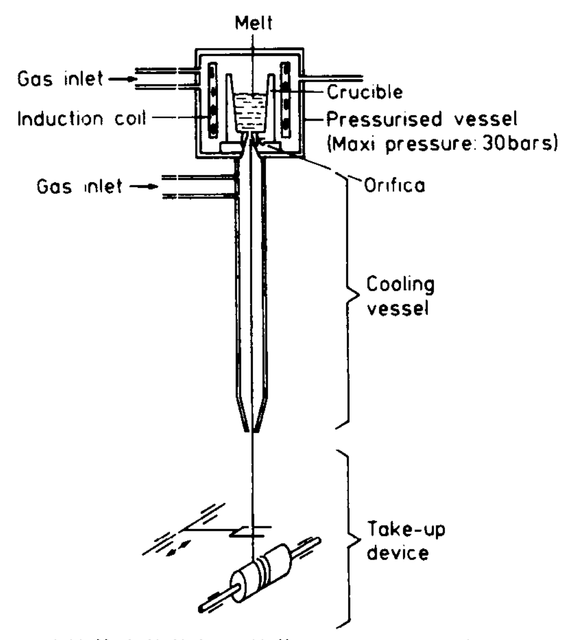


图 1-37 从熔体中拉拔钢丝的装置（Massoubre 和 Pflieger，1978）

当热量从液体中较快地流出和形核受阻时，就可以在连续过程中以这种“非限制”型凝固。例如图 1-37 是几十年前 Michelin（Massoubre 和 pflieger，1978）直接铸造钢丝的设备。熔化的钢水从一个小孔中以高达 15m·s$^{-1}$的速度射出，在发生 Rayleigh 断裂之前凝固。钢丝的直径只有约 200μm，所以即使在这样高的速度，径向温度差也是很小。在通常情况下，凝固常以轴向枝晶生长的方式进行（图 1-38），所以在稳态，枝晶生长速度仅等于射出速度。图 1-39 给出了在一个射出速度范围内拔丝中实测的结果。可见，枝晶尖端过冷随端部移动速度的增大而增加，当这些枝晶端部的速度为每秒几米时，变得显著。实际上，这些过冷与图 1-36 的 Ni-25%Sn 合金的过冷非常接近。在第 5 卷第 10 章 10.4 节和 10.5 节详细地介绍了枝晶生长。

·p.31·

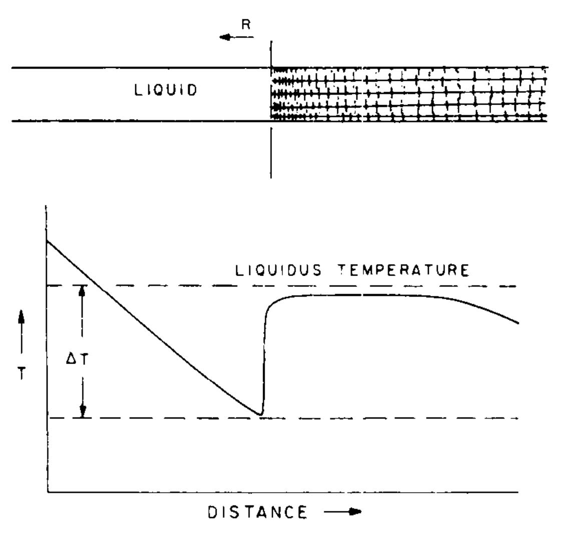


图 1-38 拉拔铸造丝的凝固，在稳态，丝以 $R$ 的速度向右移动，枝晶以恒定的速度 $R$ 向过冷度为 $\Delta T$ 液相中生长

## 1.10 快速凝固的混合情形

就任何给定的铸造操作过程而言，上面引用的快速凝固的分类未必是相互排斥。例如，在图 1-38 示意的稳态拔丝操作中，假设在时间 $t$ 时有大量的有效异质核心连续地被引入熔融的液流中。“上端液流前沿”很快地上升到液相线，与图 1-30 示意的例子相

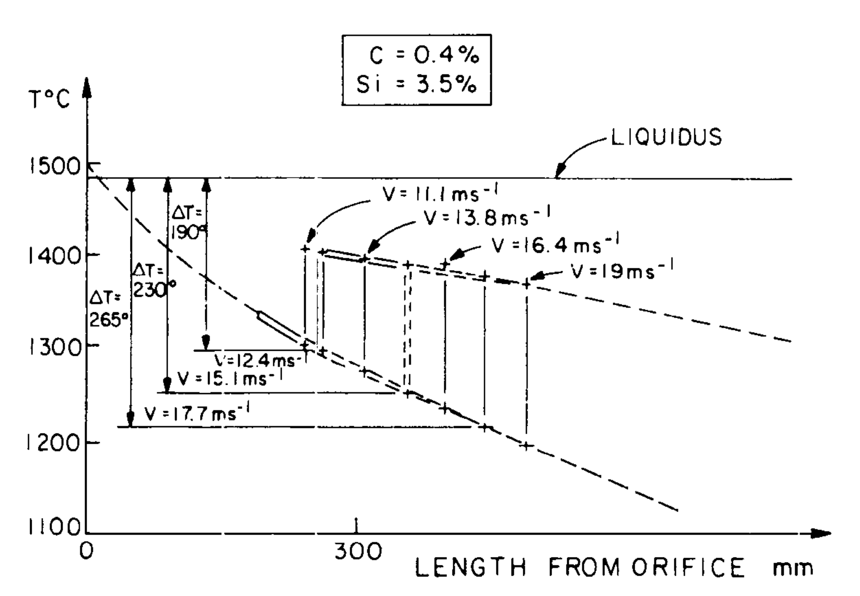



图 1-39 在不同速度下稳态凝固时测定的沿拉拔丝的温度分布（Massoubre 及 Pflieger，1987）

比，随后的凝固过程中热流流过液-固区。在非稳态，存在两个共同生长的独立凝固前沿，如图 1-40 所示。这种现象是在熔体拉拔中观测得到的（Massoubre 和 Pflieger，1978）。

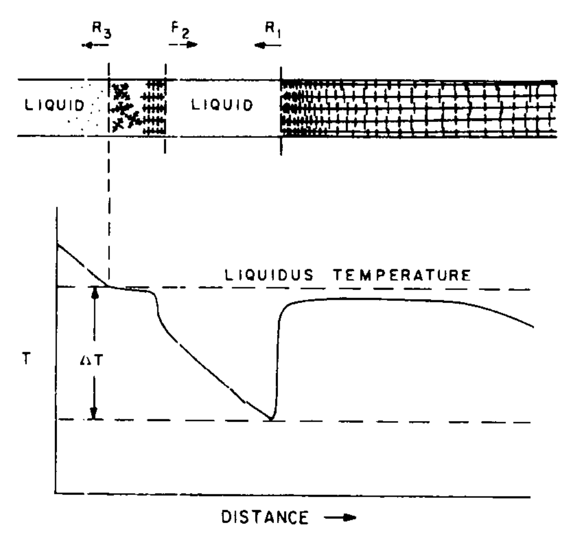



图 1-40 在丝线铸造中当晶坯引入到熔体中时瞬时凝固结果示意图。有三个凝固前沿

•p.32•

混合型凝固也可能在热边界层到达铸件表面时发生，也可能在熔体拉拔和雾化粉末的凝固中发生。图 1-41 是熔体拉拔中的情况。假设生长是在生长界面没有生核的情况下，只是已有晶粒以柱状晶的方式生长。因此，实际的过冷一定发生在熔体中以促使生长逆流而上，并且生长是很快的。但是，如果这个带的厚度比热边层的厚度小，那么这种方式的凝固只能发生在带的底部。在凝固的后一阶段，大块液相中的过冷将淡化，端部温度将升高，端部移动速度将低于外部存在热交换时的速度，最后的结果是在带层中存在两种不同的区域——组织细小的外层和组织非常粗大的内层，这个现象被许多的工作者发现，Chu 等人对它作了描述和解释（Chu 等，1988；Chu 和 Granger，1990）。

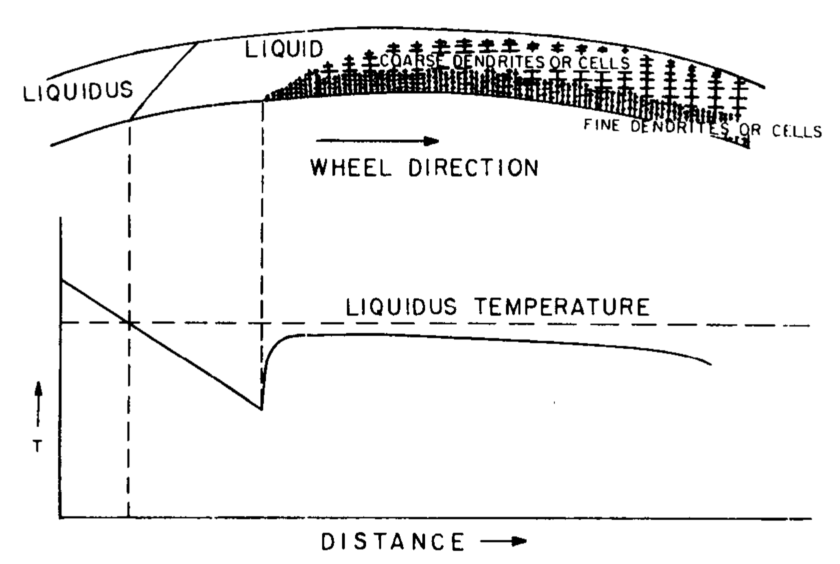



图 1-41 熔体拉拔中的混合凝固。在凝固组织中两个不同的区域：顶部：正在凝固的组织；底部：假设热传向 $h$-控制型铸型时靠近铸型表面的金属的温度。上表面的温度分布与之形状相似，只是稍向右移动

图 1-42（a）和图 1-42（b）是来自于这一研究工作的结果，它采用 Lipton（1987）理论来解释在厚度为 100μm 的 Al-Fe 合金拉拔带中观测到两个不同的区域的原因。图 1-42（a）是假设在起始凝固时有 75K 的过冷时，生长速度的计算结果，图 1-42（b）是枝晶端部或晶胞半径的计算结果。注意这个半径在最初的 20μm 生长中（过冷已不存在）以将近一个数量级的速度增加，而当随后的生长受周围传热的限制时，保持常数。图 1-42（b）中的点是端部半径的实验估计值，与理论计算值吻合一致。

另外，在这种情况下，Al-Fe 合金的凝固区间非常窄，再加上 Biot 数不是非常低，显然能够保持这种细小的组织。在其它情况下，如果熟化在整个试样中非常均匀地发生，不太可能容易地区分两种凝固区域。

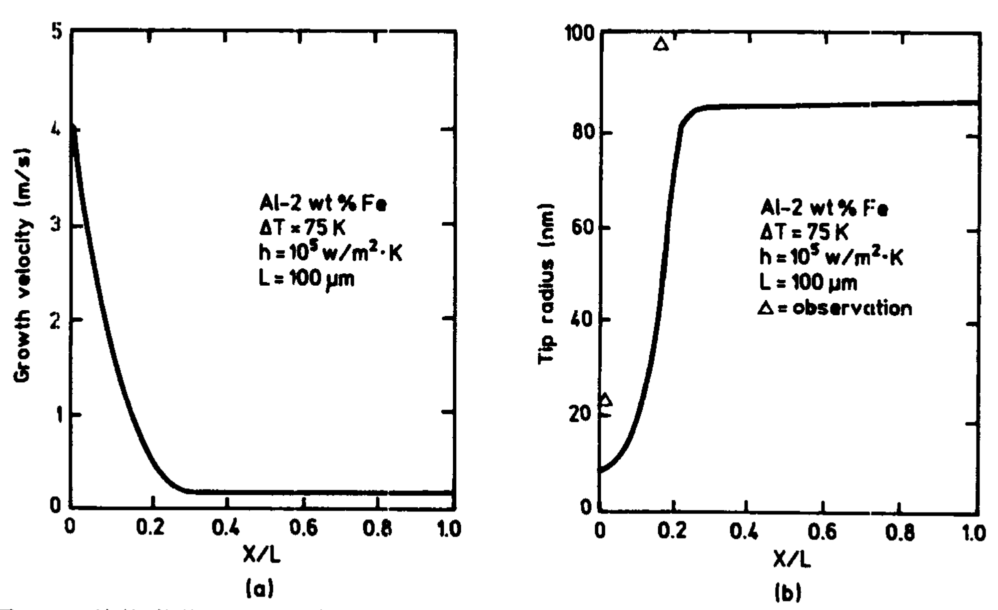



图 1-42 熔体-拉拔 Al-2%Fe 合金中枝晶端部移动速度和端部半径随距轮子表面无量纲距离的变化。曲线是 Lipton 等（1987）计算的结果；（b）中三角形点是实验点（Chu 等，1988）

·p.33·

# 1.11 宏观偏析

铸件或铸锭中宏观偏析的起因现在被理解为是凝固过程中液相和固相的物理移动。在有限的次数中，扩散传输只能在非常小的距离内有效。物理移动可能发生的一种方式是凝固早期析出相的漂移和沉淀（例如：铸铁中石墨的集结或铸锭凝固早期细小晶粒的沉淀），然而，大部分的宏观偏析是由另一机制引起的——在液-固区间流过枝晶间隙的液相流动。

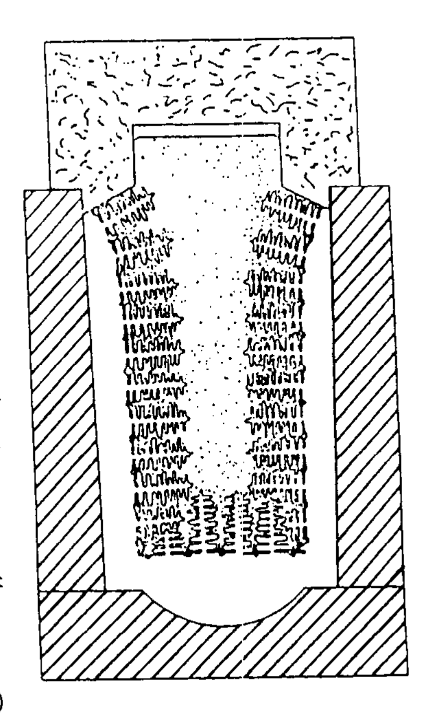


图 1-43 在带有耐火材料“热顶”的金属型（阴影部分）中铸锭凝固的示意图。中部（有点的部分）充满液态，外部（白色的）是完全的固体，它们之间是半固态区

图 1-43 是铸锭的凝固示意图。采用近似热关系和杠杆定律（公式 1-2）或一种以前（Flemings，1974）描述过的各种修正公式三种方法定量地描述了液-固区的特征。

·p.34·

液流可以渗透液-固区，如图 1-44“体积单元”所示。枝晶间液流流过单元的速度为

$$v = -\frac{K}{\mu g_L}(\nabla P + \rho l g_r) \tag{1-21}$$

其中 $K$ 是渗透率，$\mu$ 和 $g_L$，$\rho$ 分别是枝晶间液相粘度、体积分数和密度，$P$ 是压力，$g_r$ 是重力加速度。

液流可能受液-固区中密度变化的流体重力的驱使、凝固收缩的驱使、大量液体中对流的驱使，它们影响液-固区中的流动，特别是在枝晶端部的附近，或者受电磁力或离心加速的驱使。它也可能受固体移动的影响，如在连续铸造的凸出部。

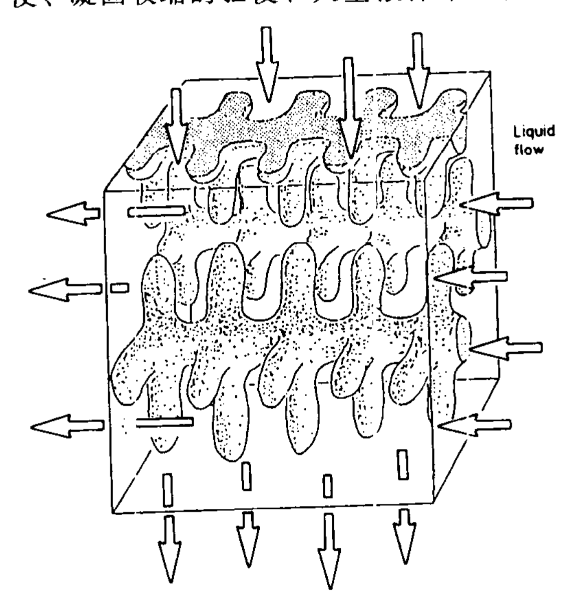



图 1-44 流体流过正在凝固的“体积单元”（Flemings 和 Nereo，1967）

因为液相成分在液-固区三维地变化，除平行与等温线的液流以外的任何晶间流动一定改变体积单元的成分。溶质守恒要求将杠杆定律修正为新的“局部溶质再分配方程”（Flemings 和 Nereo 1967，Flemings 等，1968；Mehrabian 等，1970a）

$$\frac{\partial g_L}{\partial C_L} = -\left(\frac{1-\beta}{1-k}\right)\left(1+\frac{v\cdot\nabla T}{\varepsilon}\right)\frac{g_L}{C_L} \tag{1-22}$$

其中，$\beta$ 是凝固收缩，$\varepsilon$ 是温度变化速率。

考察平面等温线在 $x$ 方向移动速率为 $R$

的稳态凝固时可以看到方程（1-22）的物理意义。等式（1-22）然后变为

$$\frac{\partial g_L}{\partial C_L}=-\left(\frac{1-\beta}{1-k}\right)\left(1-\frac{v_x}{R}\right)\frac{g_L}{C_L} \tag{1-23}$$

其中 $v_x$ 是垂直于等温线的等温线速度。当 $v_x$ 和 $\beta$ 都等于 0 时，等式（1-23）简化为杠杆定律。当

$$v_x=-\left(\frac{\beta}{1-\beta}\right)R \tag{1-24}$$

时，它也可简化为杠杆定律（用体积分数表达）。这个液流补缩凝固收缩，在稳定凝固，最后的结果是没有宏观偏析。速度大于等式（1-24）的液流将导致负偏析，速度小或在相反的方向将导致正偏析。

图 1-45 是早期验证等式（1-22）的实验结果与理论的对比。Al-4.5%Cu 水平放置，具有接近平面的等温线。重力和凝固收缩引起图 1-45（b）所示的晶间流动，计算结果和实验的宏观偏析如图 1-45（c）所示。

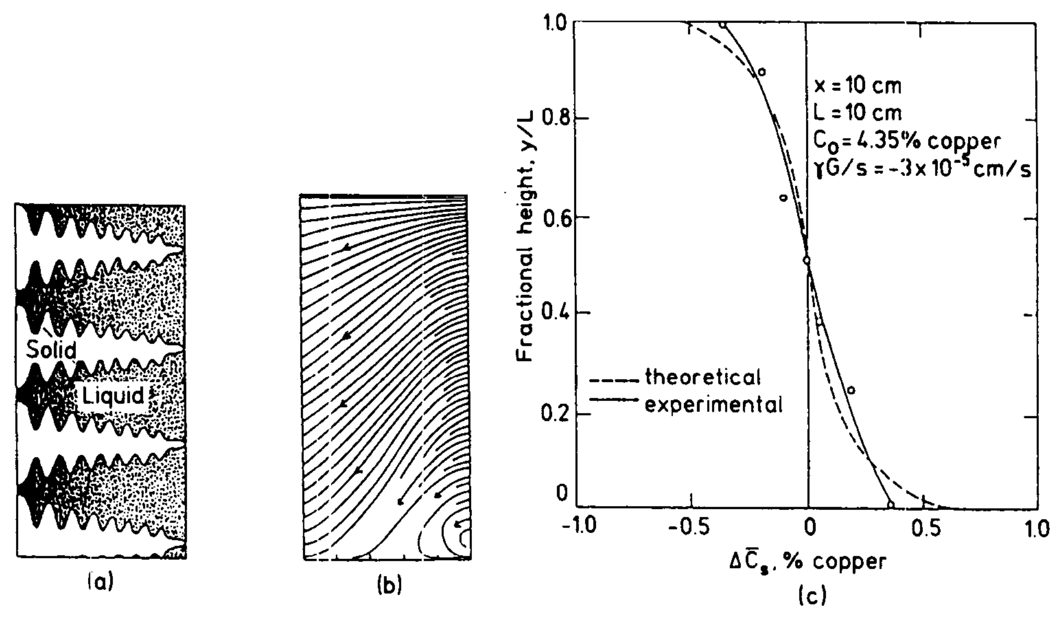



图 1-45 在水平单向凝固铸锭中的宏观偏析：(a) 糊状区示意图；(b) 在糊状区中计算的流线；(c) 宏观偏析（Flemings，1974，经 McGraw-Hill Book Company 同意）

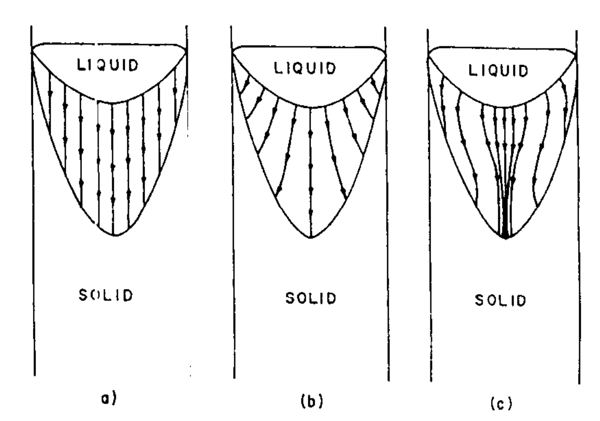



图 1-46 连续铸造中枝晶液流：(a) 无偏析；(b) 半径中部的负偏析；(c) 中心线的正偏析（Flemings，1974，经 McGraw-Hill Book Company 同意）

·p.35·

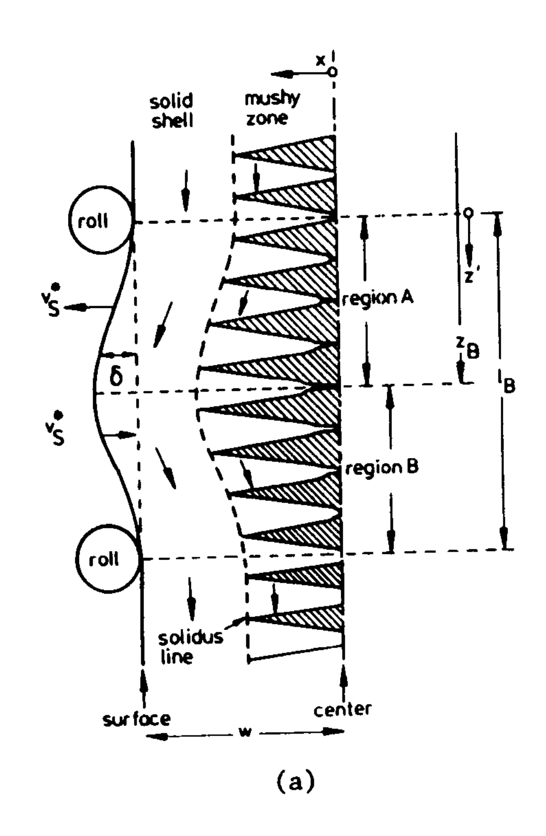
图 1-46 是这些原理在连续铸造中应用的示意图。如果晶间流线全是铅垂的，就没有偏析。图 1-46（b）所示的流动线将导致在半径中部出现负偏析，图 1-46（c）所示的流动线将导致正偏析。很容易观测到"凸起"将导致较大的向下流动，特别是流向中心线的较大的向下流动，如图 1-46（c）所示，这样将加剧中心线偏析。

·p.36·

当

$$\frac{L_x}{R} > 1 \tag{1-25}$$

时，也就是当流动速度与等温线速度同方向且大于等温线的速度时，出现等式(1-23)的另一个极限情况。在这种情况下，当温度继续下降（所以局部的液相成分升高），局部出现熔化而不是凝固，正是这种



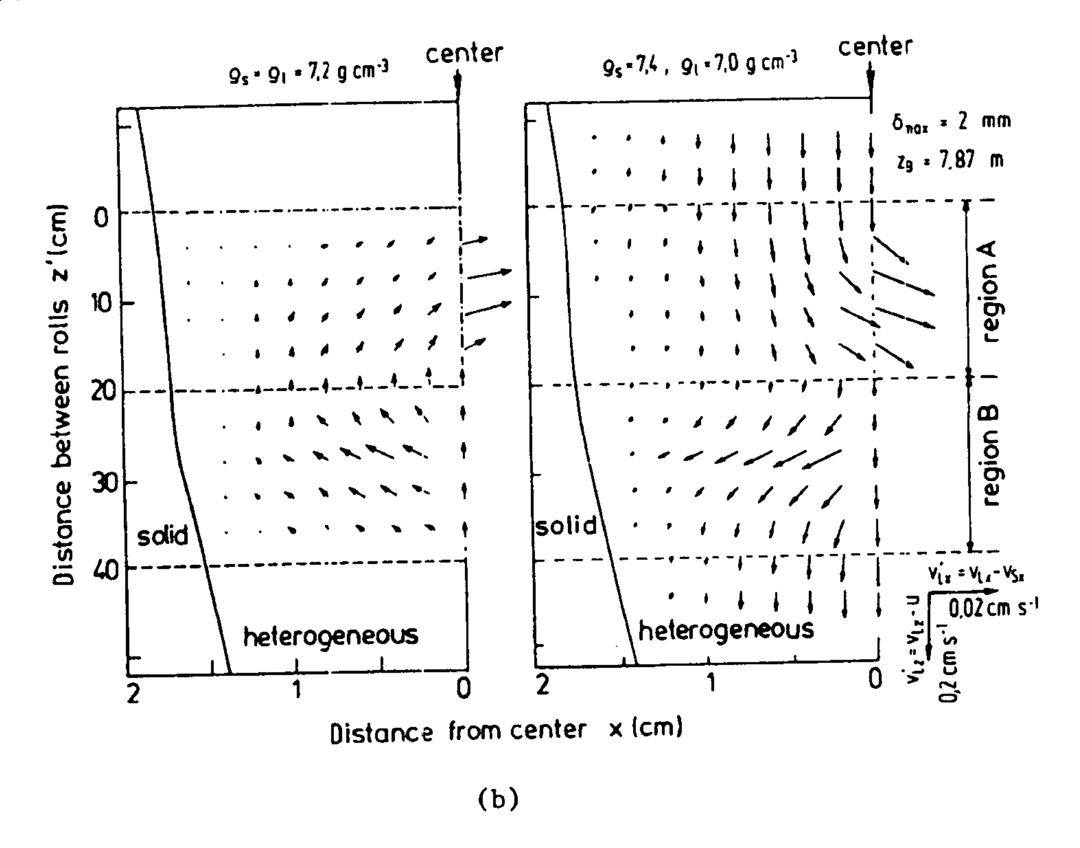




图 1-47 在垂直连续铸造碳钢中凸出部对枝晶间流动的影响（Mryazawa 及 Schwerdtfeger，1988）(a) 连续铸造半厚度的示意模型；(b) 左部为假设只有凸出时的流动，右边是有凸出部和凝固收缩影响时的流动

局部熔化导致管道偏析，根据它们各种形式，分别称为“斑点”、“A”偏析和“V”偏析。在实验室实验的基础上，首先定性地了解了等式（1-25）的基本关系（McDonald 和 Hunt，1970；Copley 等，1970），后来借助于等式（1-22）（Mehrabian 等，1970b）的理论对它进行了分析解释。

在上面引用的 Flemings 和他的合作者早期的分析工作中，假设稳态凝固是在分解计算或者测量确定的热场中进行的。另外，将等式（1-21）和（1-22）分开来表达是为了便于假设生长枝晶前沿的溶质和大量液相处于静止。假设在渗透性，枝晶臂间距和固相分数之间存在一个简单关系式，同时，渗透性是各向同性的。在这些方面和其它方面的精细分析插入到后面的相关文章中。

·p.37·

图 1-49 是采用现行的先进方法计算的结果。图来自于 Benon 和 Incropera（1987b）的工作，他们同时采用能量和动量方程来解溶质连续方程（既包括对流又包括扩散机制）。采用这种方法也可以用计算来显示一个不规则枝晶前沿和解释糊状区亚结构（例如管道形成）。

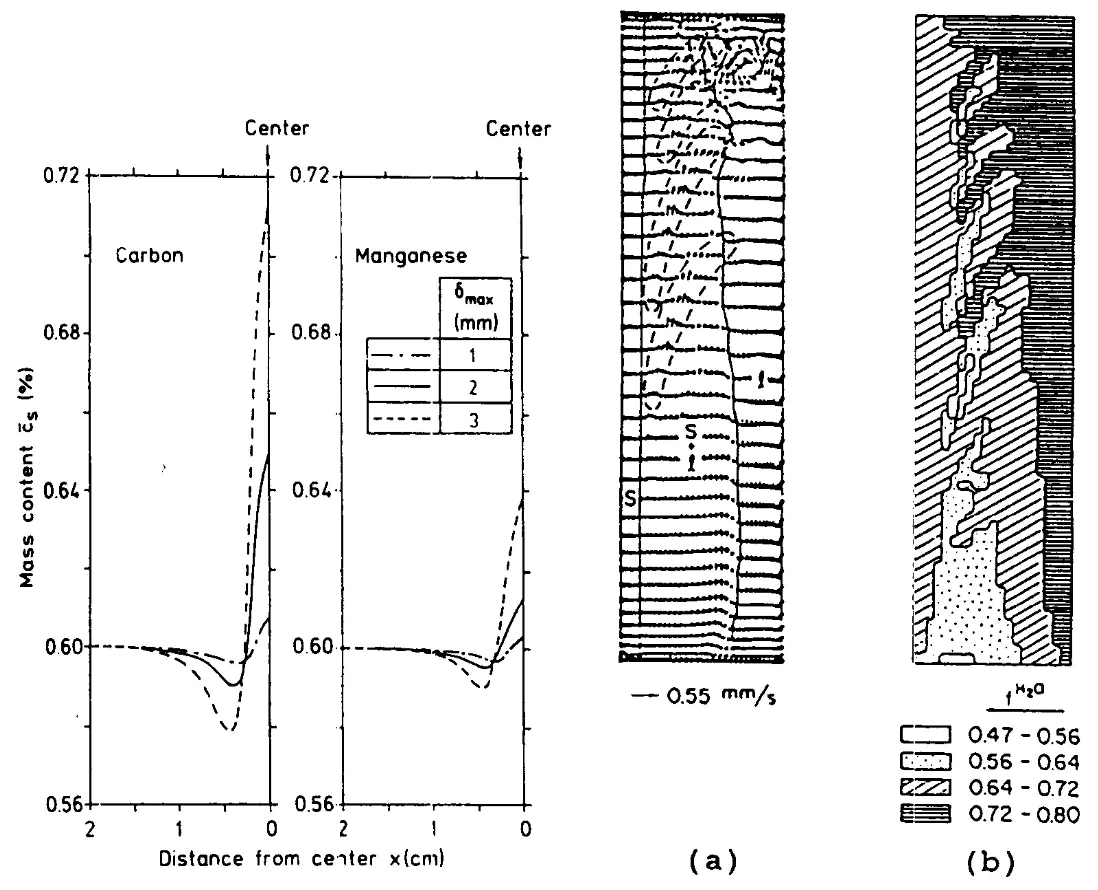



图 1-48　碳钢中三种不同凸出程度时碳（左边）和锰（右边）的宏观偏析（Miyazawa 和 Schwerdtfeger，1981）

图 1-49　（a）凝固中的流动矢量；（b）$NH_4Cl$-70wt% $H_2O$ 铸锭中完全凝固后的宏观偏析（Bennon 及 Incropera，1987c）

图 1-49（a）是 $NH_4Cl$-70wt% $H_2O$ 铸锭在水平凝固中流动矢量。选择这种材料的原因是因为许多的实验室研究都采用它。在糊状区看到溶质驱动的向上流动，它们穿过液

相前沿进入到型腔的上三分之一。虚线划出了在糊状区不连续流动“通道式偏析的形成”。局部的重熔导致在这些虚线区存在较高的向上的速度，所以在管道区渗透性较好。

·p.38·

图 1-49（b）是最后宏观偏析的示意图，在凝固中给定的时间，剩余的全部液相浓度浓缩超过了起始的 70wt%$H_2O$。在糊状区的液相通道清晰可见负偏析区，特别是左下角的偏析是为了保持溶质的平衡。这些结果可能是管道偏析形成的首次定量预测。

在对铸件和铸锭宏观偏析初始定量分析的时候（Flemings 和 Nereo，1967；Flemings，1968；Mehrabian 等，1970a），有关液-固区渗透性的数据只有 Piwonka 和 Flemings（1966）的工作所得出的数据。从那时起，已经进行了许多实验研究。Poirier（1987）将它们总结并用它来发展宏观偏析计算中的关联关系。图 1-50 是流过柱状晶组织渗透性计算结果的一个例子。

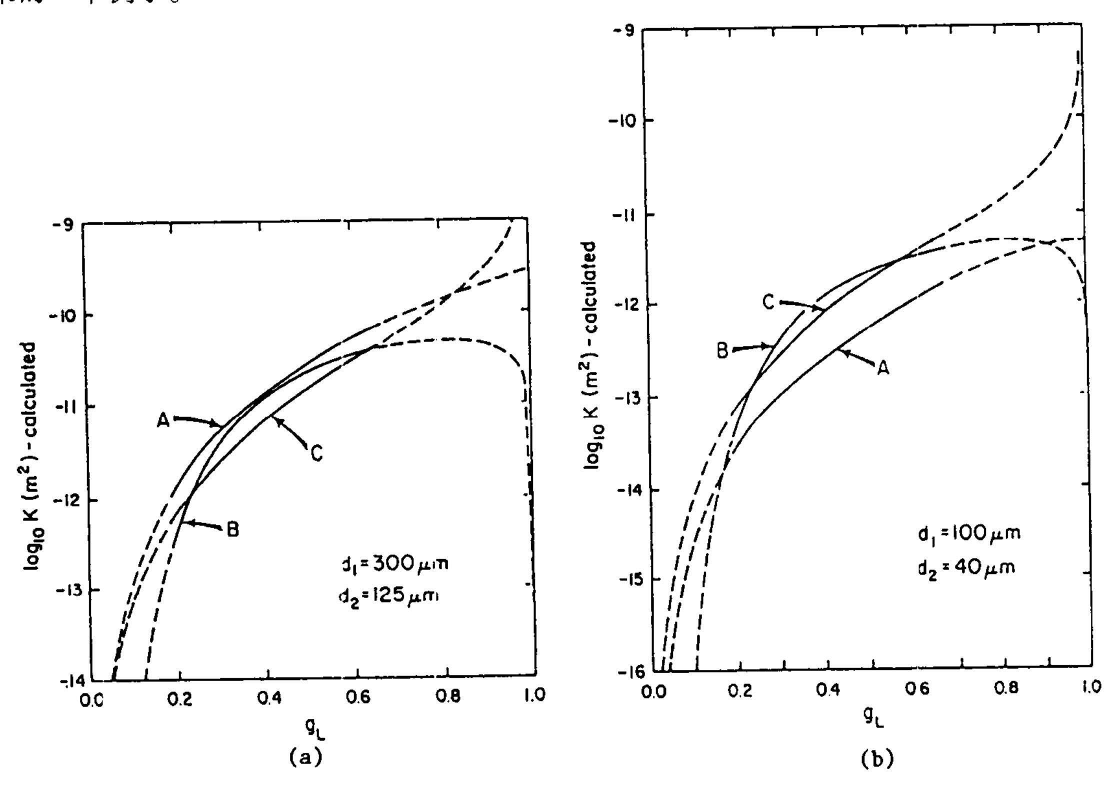



图 1-50 柱状枝晶渗透性随垂直流向初生枝晶臂的液相体积分数变化的计算结果：(a) 初生晶间距和二次枝晶臂间距分别为 300μm，125μm；(b) 间距分别为 100μm，40μm。A，B 和 C 分别代表三种不同的关系式，它们在其有效范围内具有可以相互比较的结果。因为在液相分数较高时它有正确的物理结果所以外推 C 是最真实的。$d_1$ 和 $d_2$ 分别是一次和二次枝晶间距（Poirier，1987）

上面提出的宏观偏析理论，包括现在可用的修改后的分析，现在仍作为宏观偏析实验室设计的基础。它也是宏观偏析实际控制的出发点。下面是几个例子。理论预测在定向凝固中宏观偏析发生在横断面的突变处。图 1-51 是碳钢（Nomum，等，1981）和 Mar200 合金（Sellamvthue 等，1986）的实验验证结果。与计算相一致，凸出的消除再加上少量的缩减（软缩减）可降低甚至消除连续铸造中的中心线偏析，图 1-52 是一个例子（Izutani 等，1988）。

·p.39·

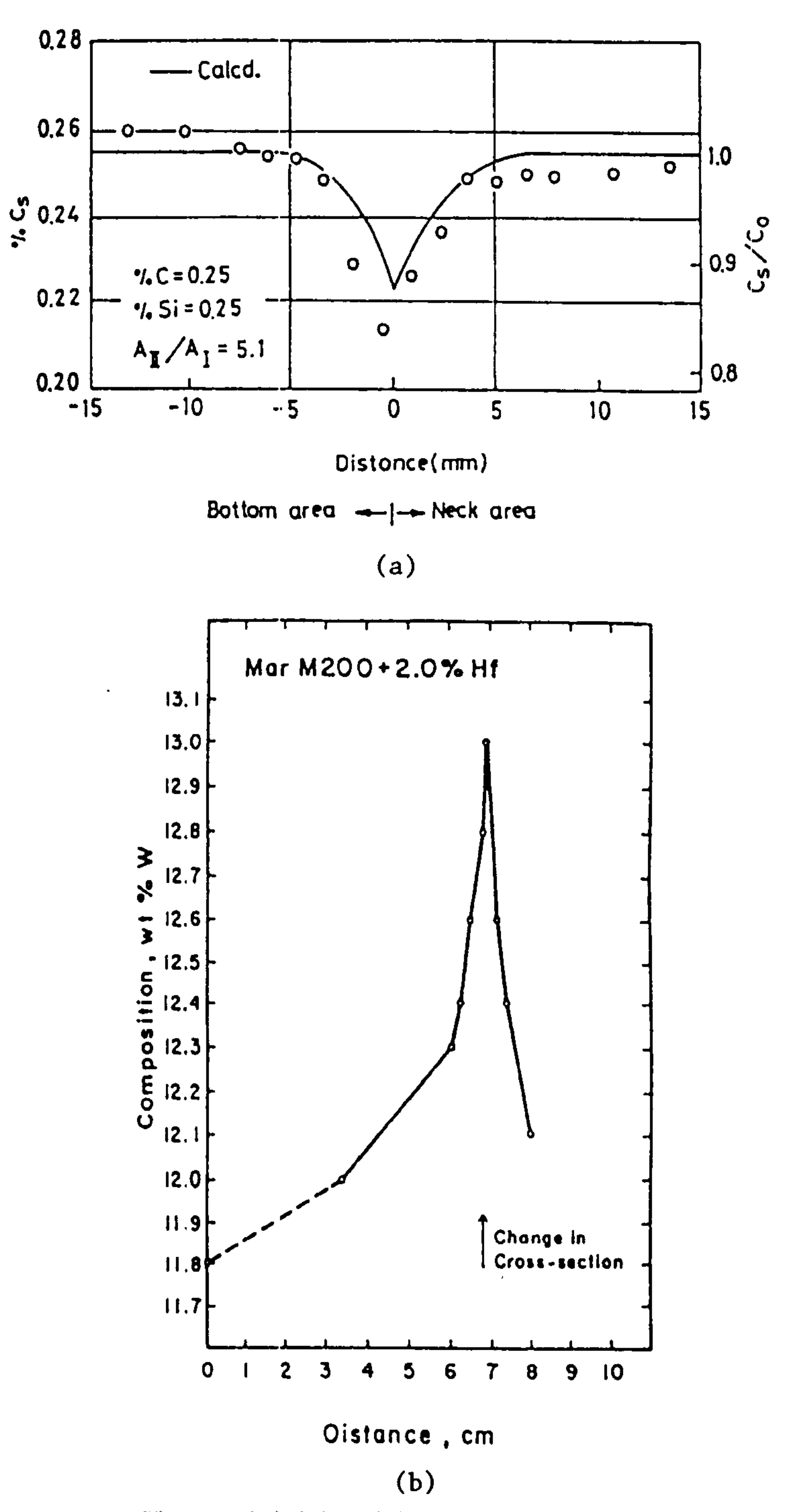



图 1-51 在定向凝固中截面突变时的宏观偏析：

(a) 碳钢 (Nomura 等，1981)；(b) Mar M200 合金 (Sellamuthu 等，1986)

与理解管道形成理论相关的实验工作除在透明合金方面的以外，在金属系列(Mehrabian 等，1970b；Shaw 等，1986) 也已做了许多的工作。图 1-53 图示说明在凝固过程中通道偏析严重程度随液相变化的密度增大而增加（与理论分析一致），数据也表明通道偏析的方向取决与密度变化的正负（也与理论相一致）。

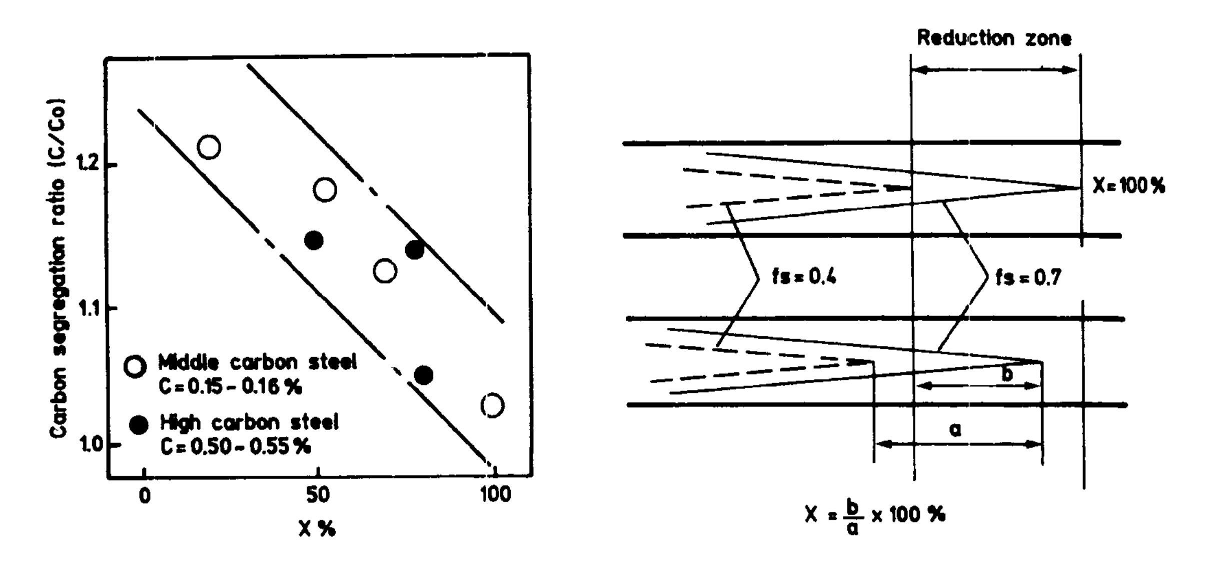



图 1-52　在连续铸钢中宏观偏析和“软缩减”的关系（缩减是在固相分数为 0.4—0.7 的范围内计算发生在中心线附近的收缩，如右图所示）（Izutani，1988）

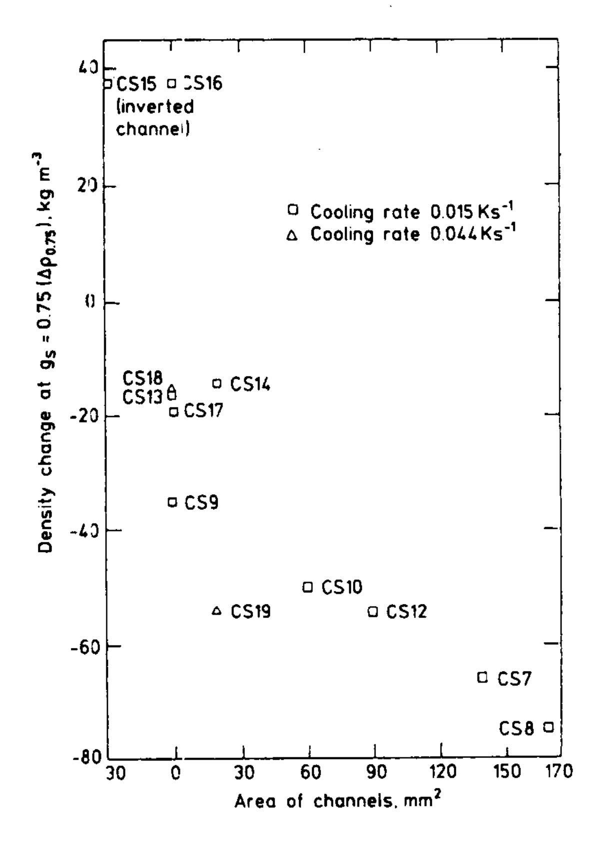



图 1-53　在实验室研究某些碳钢中液相密度变化和通道偏析形成面积的关系（Shaw 等，1986）

## 1.12　半固态枝晶组织的变形

·p.40·

当等轴晶铸件以“糊状方式”凝固时，在凝固的早期阶段或多或少看到铸件顶部表

面会均匀地下沉。在凝固的早期，晶粒可以自由地移动（下沉），在某个临界的局部固相分数时，晶粒形成框架结构，“质量补缩”阶段停止。枝晶形成相互粘结的框架且开始具有强度时的固相分数的大小一定取决于枝晶的大小和形状，但是在不同合金中的大量研究表明它在 0.1—0.2 的范围内，有时会更高。

·p.41·

例如，Metz 和 Flemings 等温剪切铝合金小块时，发现固相分数小于 0.2 时几乎没有强度（Metz 和 Flemings；1969，1970），大于 0.2 时，剪切强度随固相分数的增加而增加，见图 1-54。同时也发现剪切强度随应变速率的增加和晶粒大小的增加而增大。在晶

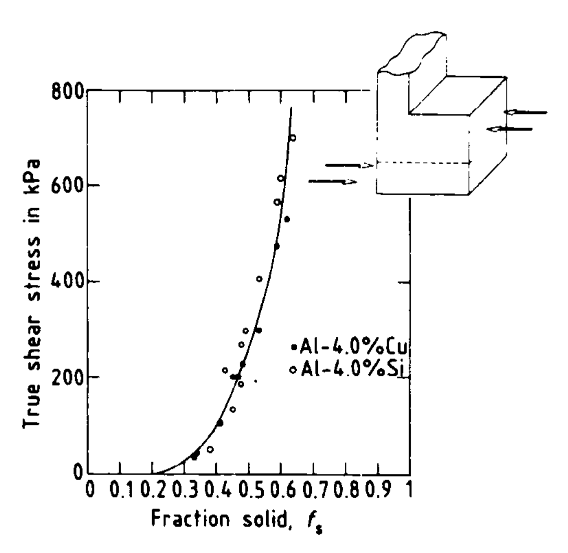



图 1-54　铝合金半固态枝晶的等温剪切强度。图中的剪切应力是少量剪切后的值（以 0.049mm·s$^{-1}$的速度剪切 6.25mm）。右上角是测试试样（Metz 及 Flemings，1970）

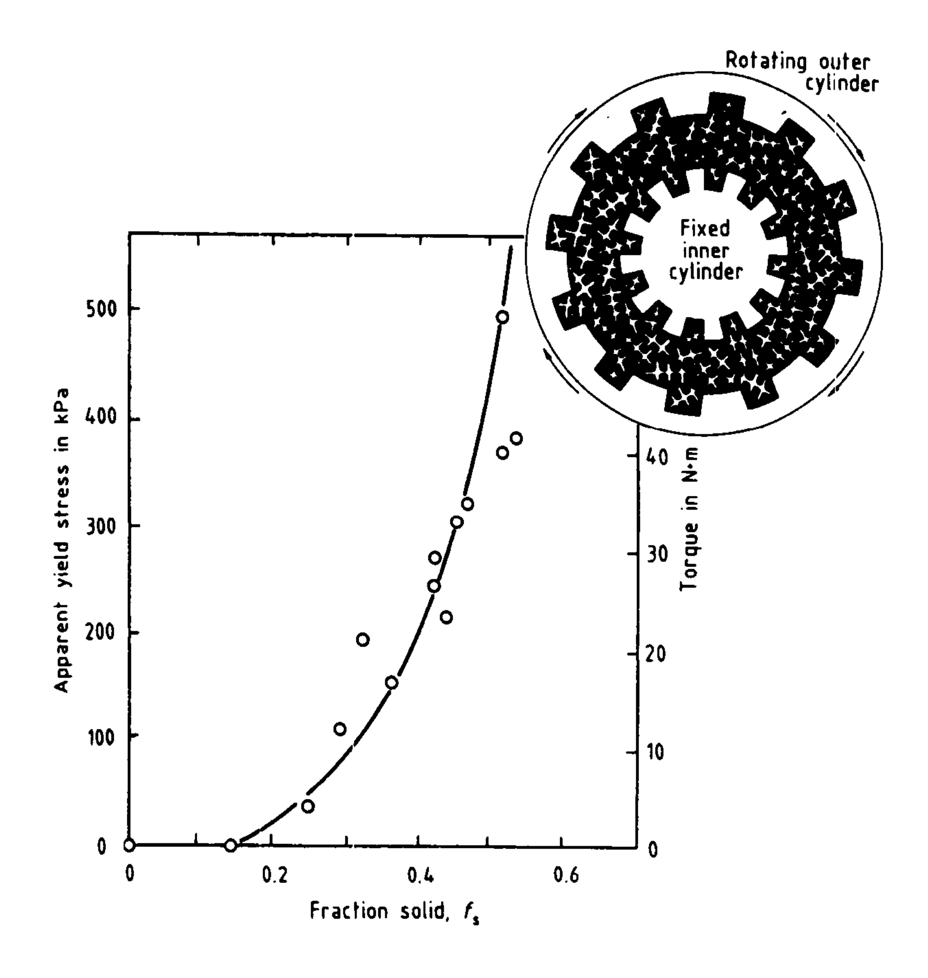



图 1-55　Sn-15Pb 合金半固态枝晶的等温剪切强度，剪切应力是测定的最大值（剪切速度为 0.16s$^{-1}$）右上角是实验装置（Spencer 等，1972）

粒非常细小的合金中，直到体积分数为0.4时，强度才开始出现增大。

Spencer等（1972）采用Sn-15%Pb合金做了同样的实验。他的实验装置由两个开槽的相互旋转的柱体组成，如图1-55右上角所示。测试中获得的最大应力与Metz在铝合金上取得的结果定性相似。当固相分数大约大于0.2时，测得的强度开始增大。

图1-56是Spencer的半固态合金典型的等温应力应变曲线。在给定的应变速率下，应力 $P$ 随着位移的增大而增大到最大值，然后下降到一个非常低的值，最高强度随固相分数的增加而增加。固相分数为0.9时变形基本上是晶界滑移，伴随着一定的枝晶形变。应力随初始应变的增加可能是因为应变增大了大量的粒子间的接触数量。在足够高的应变下，裂缝连续地破裂，所以应力降低到一个低水平值，除了在固相分数较高的情况之外，裂缝被液相充满。

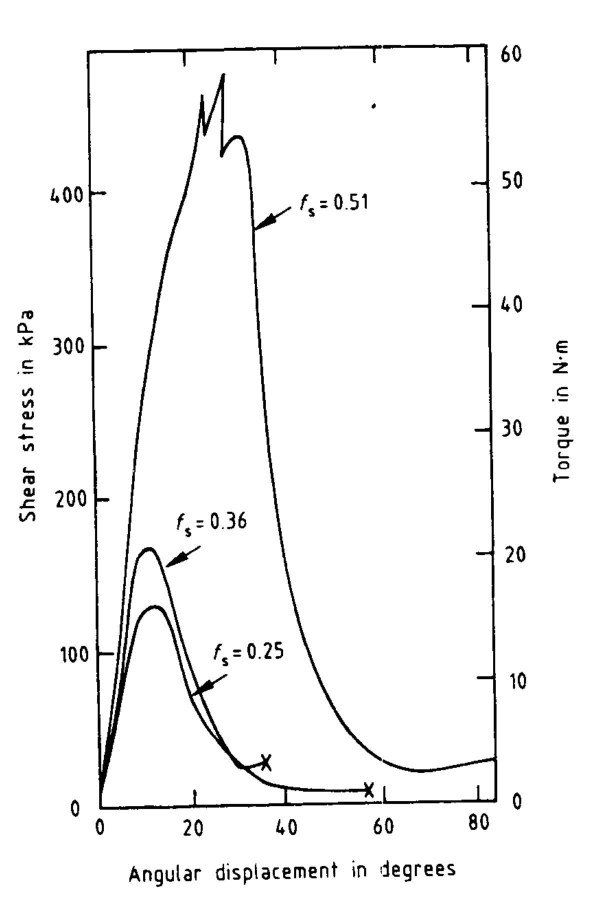



图1-56 半固态Sn-15%Pb合金等温剪切实验结果（Spencer等，1972）

·p.42·

前面提到的应力和引起的液体流体，实际导致铸件和铸锭局部区域的宏观偏析。应

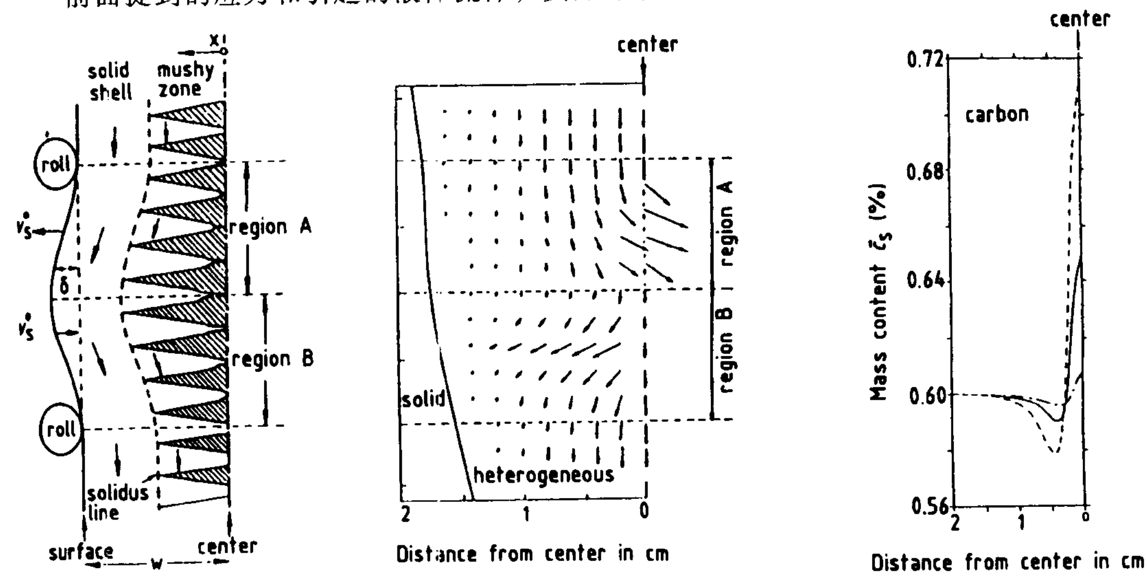



图1-57 在连续铸造中由于“凸出”形成的中心线偏析：（a）示意图；（b）枝晶间流动线；（c）最后的宏观偏析（Miyazawa和Schwerdtfeger，1981）

力常见的起因是受型腔限制的凝固金属中的热对流（Rosenberg 等，1960；Clyne 和 Davies，1979）。由于同样的原因，金属静压头加剧了固相热对流，它使得在连续铸造中的中心线偏析常常清晰可见，并被金属静压头引起的铸件凸起加剧。整个铸件横断面成分变化的详细分析需要对凝固过程中整个热场和枝晶间的流场进行分析（Flemings，1974，Flemings 和 Nereo，1967）。图 1-57 是一个例子。

在固相分数非常高时（大约大于 0.9），在凝固金属中的液相再不能补偿热应变或其它应变。这样，如果应力大于部分固体金属的强度时，将出现内部或裂开的“热裂”。图 1-58 是铸造者常用的“热裂”铸件测试的结果。当一个铸件非常长时，铸型非常坚硬，铸件在凝固中会裂开。热裂敏感度对合金非常敏感。合金的凝固温度范围宽且在共晶温度时只有很少的残留液相时，容易产生热裂（Rosenberg 等，1960；Clyne 和 Davies，1979）。如图 1-58 所示，含 5wt% Cu 的 Al-Cu 合金的热裂敏感性最强。

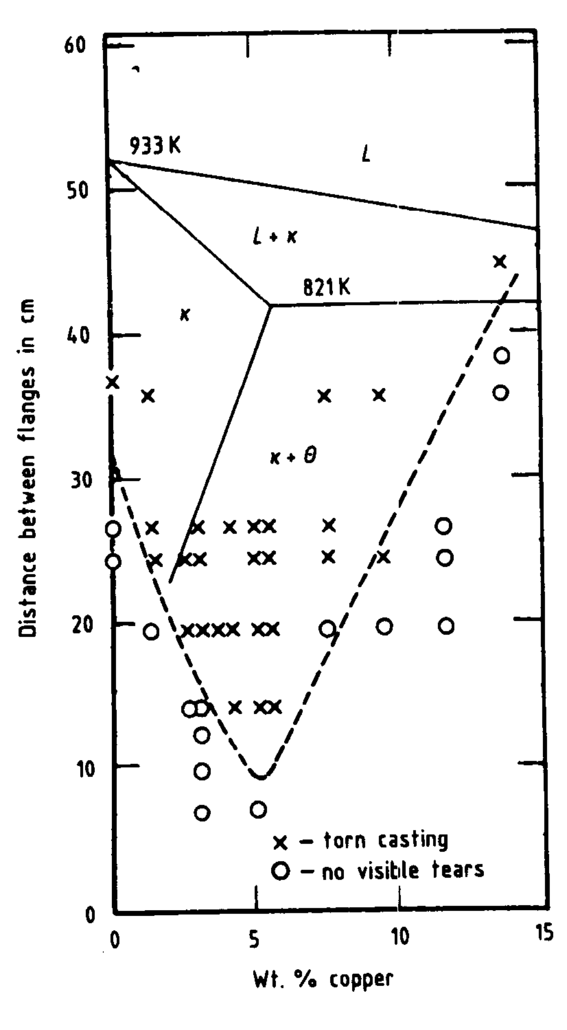



图 1-58　Al-Cu 合金的热裂实验，实验点显示出获得没有裂缝的热裂试样的最大长度（Rosenberg 等，1960）

## 1.13　晶粒细化

铸件或铸锭中的柱状晶可能有好几厘米长，它们的直径可以从小于 0.1mm 变到 1cm 或更大。一般来说，柱状晶的直径随着凝固的进行逐渐增大，因为优先生长方向与热流方向相近的晶粒会“推挤出”取向优势小的晶粒。

等轴晶的大小也主要在 0.1mm 到 1cm 以上的范围内。在大多数的有色合金中应使用有效的晶粒细化剂（异质形核剂）。通过使用它们，在实际中可获得的晶粒尺寸一直保持在 0.1mm 以下（特别是铝合金、镁合金）。晶粒细化剂已经开始作为薄壁铸件的铸型涂料应用于铁基、镍基合金中。但是当截面厚度超过几个毫米时，它们的有效期就不够长了（Flemings，1974）。为了获得比细化剂获得的晶粒还要小的晶粒，特别是对于那些没有细化剂可以利用的合金，必须转向寻求其它的方法。

·p.43·

已表明振动（超声和声波）影响新晶粒的形成，并已有许多关于机制的推测。一种

几十年前一致认同的观点是振动可以促使非均匀形核，甚至匀质形核（Richards 和 Rostoker，1956）。其它的观点（Southin，1966）倾向于早期 Schmid 和 Roll（1939）提出的解释：认为初生晶粒的碎裂产生碎晶片，提供了一个晶坯的人工来源，导致晶粒细化。第二种观点是目前流行的观点。

铸工和铸造工作者长期以来已经明白低的浇铸温度（低“过热”）有利于等轴晶，不利于柱状晶。当浇铸温度进一步降低时，等轴晶变得细小。我们现在明白上面提到的事情的主要原因是低温浇铸时的对流，与铸型间的热对流在凝固开始时仍然很强。另一方面，浇铸温度高时，强烈的对流在凝固开始时已消失，所以，凝固是在相对静止的熔体中进行的。在给定的浇铸温度，当对流由于施加磁场（Uhlmann 等，1966）而减小到最小或者浇入薄壁中，其间对流很快地消耗完毕（Bower 和 Flemings，1967），有利于获得柱状晶（或大的等轴晶）。

·p.44·

从实际的观点出发，在凝固的初始阶段通过机械或电磁的方法引入对流，利于细小等轴晶的形成。在老的金属文献中有较多有关对流对晶粒结构的影响的参考文献。例如在砂型铸造中有时会用铸型振动获得细小的晶粒，用冷棒搅拌来细化铸锭组织。现在电磁搅拌普遍地应用于连续铸造实际生产中以获得细小晶粒。

今天，基于枝晶断裂的机制，一般地认为振动、低的浇铸温度和外加的对流都促进晶粒细化，尽管对其基本机制仍没有达成共识。（必须指出在一些情况下我们不能排除对流有增强异质形核剂有效性的可能）一些可能的枝晶断裂机制如下：

（1）枝晶臂断裂。流体流动施加在臂上的力使臂剪切断裂（Garabedian 和 Slricklang-Constable，1972，1974）。

（2）臂由于普通的粗化而在根部重熔（Kattamis 等，1967）。在这里，液体流动的作用只是简单地将枝晶臂从“母晶”上带走，带到它作为新晶粒生长的地方。

（3）像上面一样的重熔，而且由于发生在温度不均匀液体中紊流的热扰动而加剧。

（4）像上面一样的重熔，但是在枝晶根部液体流动而产生的应力加速了枝晶根部的熔化。

（5）像（3）中一样的重熔，但是枝晶根部固体中高的溶质浓度进一步加剧了根部的熔化（Uhlmann 等，1966）。

（6）液体沿着新晶界的快速渗透和流体流动产生的应力引起的再结晶。

## 1.14 半固态浆料

1971 年 Spencer 在博士论文的研究中进行了以前已讨论过的 Sn-15Pb 合金热裂测试实验工作（图 1-55 和图 1-56）。在这些实验过程中，他决定采用同一套装置进行完全不同的实验。他在液相线之上开始剪切，并且在剪切合金的同时，使其慢慢地降到凝固区，取代了剪切时部分地凝固合金。

·p.45·

结果出人意料。当剪切速度相对快时，随着温度降低到液相线以下，应力只是非常缓慢的增加。在液相线以下任一给定的温度测定的剪切应力比试样在剪切之前先降低至

该温度时测定的低一个数量级。图 1-55 和图 1-59 的对比是这种应力 显著降低的一个例子。在这两个图中，固相分数 $f_s$ 是基于实测的温度根据杠杆定律计算得。在这些早期实验中，获得的晶粒组织是非树枝晶，如图 1-59 左上部所示，这表明材料中的剪切大体上均匀地发生在试样中。材料的行为像类液型浆料，它的表观粘度可以确定。如图 1-59 所示（Spencer，1971；Spencer 等，1972）我们在 MIT 开展早期工作时，称获得新组织的过程为“流变铸造”，来表示材料不同的流变行为。

在凝固开始时，剧烈的搅拌导致新晶粒的形成，其机制是已在前面章节中介绍过的假设为枝晶碎片的一种或其它机制。每个枝晶碎片的初期似乎仍为树枝生长，如图 1-60 (a) 或 (b) 所示。随着凝固中连续的剪切和时间的延长，枝晶形貌变为“玫瑰形”［图 1-60 (c)］。这是和其它晶粒熟化、剪切和摩擦的结果。熟化在随后的冷却中继续进行图 1-60 (d)。当冷却相当慢，而剪切相当快时晶粒变为球状（或者在某些情况下为椭球

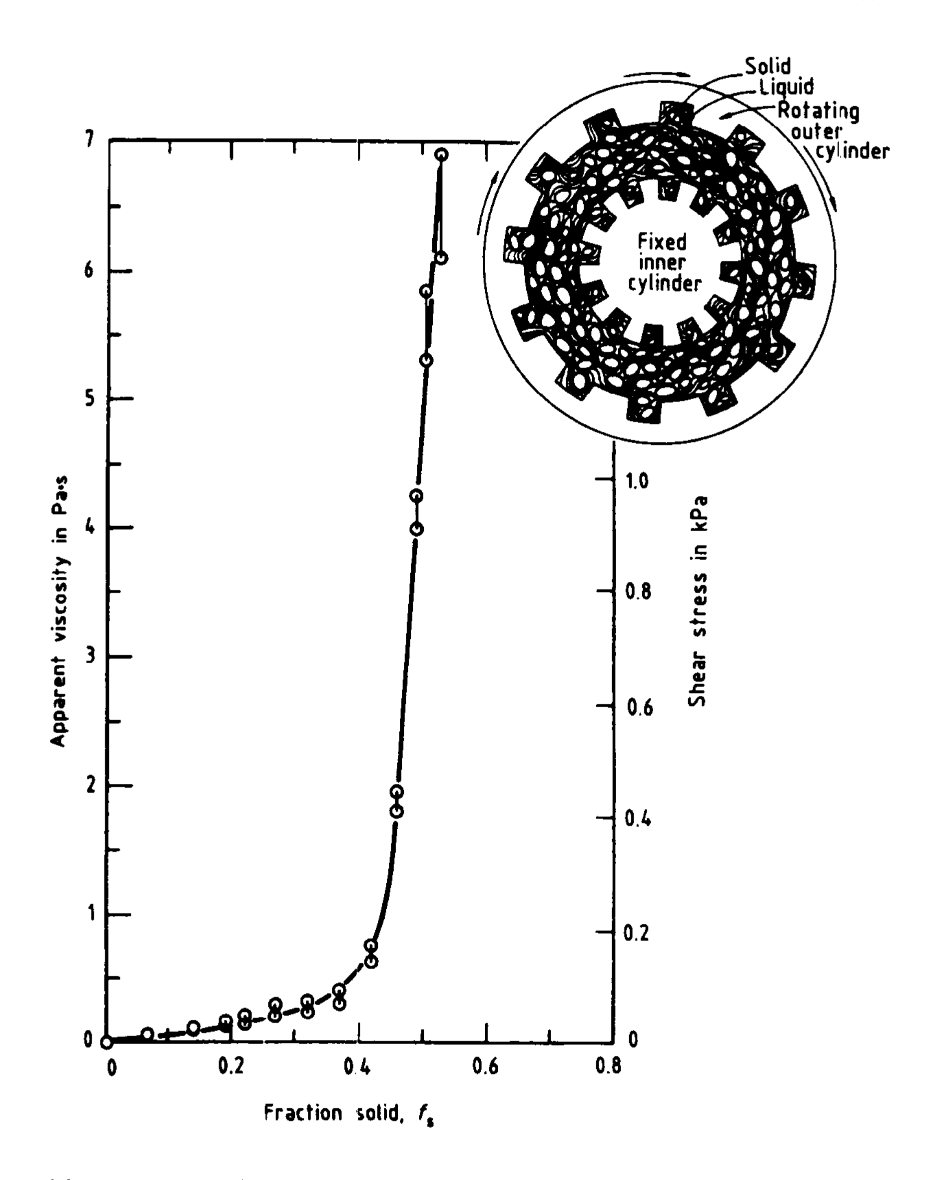



图 1-59 Spencer 实验。实验测定的 Sn-15%Pb 合金粘度和剪切应力随固相分数的增加而变化的曲线，冷却速度为 $0.006\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$，剪切速度为 $200\text{s}^{-1}$，右上角的是测试试样的示意图（Spencer 等，1972）

形)，通常包含有少量的液相，如图 1-60（e)。形貌沿着图谱从图 1-60（a）变到图 1-60（e）的程度随着剪切速度、凝固数量的增加和冷却速度的减少而增加。单个晶粒的大小(枝晶或玫瑰形在一定程度上取决于在给定最小值时的剪切速度。但是主要取决于冷却速度，至少是凝固初期的冷速)。

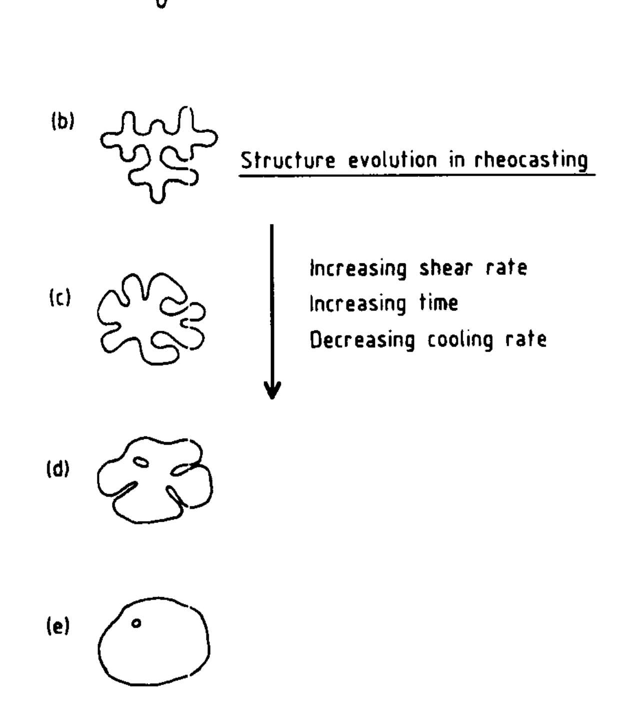



图 1-60 在凝固过程中剧烈搅拌时组织演化示意图：(a) 初始的枝晶聚积；(b) 枝晶生长；(c) 玫瑰形；(d) 成熟的玫瑰形；(e) 球形

·p.46·

## 1.15 半固态浆料的流动特性

在连续冷却的过程中测定这种浆料的粘度时，发现它是剪切速度的函数，随着剪切速度的增加而减少，如图 1-61。剪切的一个作用是产生致密的、更加圆整的颗粒，这样，它非常容易移动，越过另一个粒子。它促进如图 1-60 所示的单向的结构演变。冷速对粘度的主要影响也可以用同样的方法理解。粘度随冷速的增加而增加，如图 1-62 所示。这主要是因为较高的冷速产生的颗粒致密度差，球形差（Flemings，1991)。

除了图 1-60 所示的方法以外，剪切速度以一种重要的方式影响结构。如图 1-63 所示，取向优先的颗粒间的碰撞和聚积使得在这些浆料中形成了大规模的“结构”。这种大规模结构的程度取决于结构形成速度和剪切造成的结构破坏速度之间的平衡（Rames 等，1989)。我们预计这种结构的形成速度和破坏随着剪切速度的变化大体上是可逆的。

·p.47·

用流变的观点称这些半固态浆料具有“伪塑性”。在整个粘度范围描述伪塑性材料的经验公式至少需要四个参数。但是在非常宽的剪切速度范围内应用的简单而又较常用的关系式是众所周知的“能量规则”模型

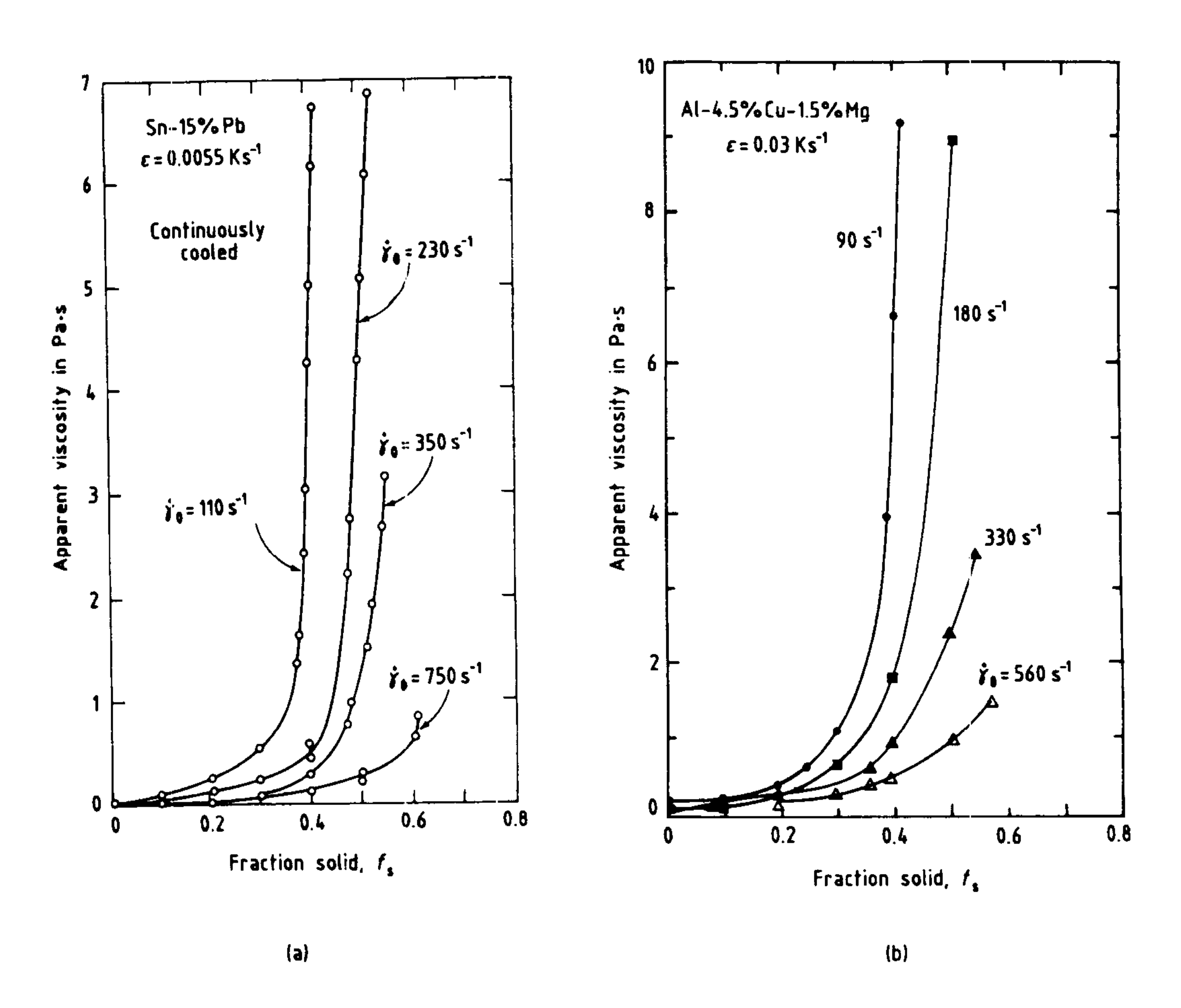



图 1-61 剪切速度对半固态合金表观粘度的影响：(a) Sn-15%Pb (Joly 和 Mehrabian, 1976); (b) Al-4.5%Cu-1.5%Mg (Kattamis 和 Piccone, 1990)

$$\mu = K\dot{\gamma}^{n-1} \tag{1-26}$$

其中 $\mu$ 是粘度，$\dot{\gamma}$ 是剪切速度，$n$ 称为指数规律系数，$K$ 是“稠度”。指数规律系数越小，伪塑性越大。可以利用这个简单的模型来帮助我们理解工艺参数对半固态合金粘度的影响。

·p.48·

图 1-64 是 Moon (1990) 最近在 MIT 所做的有关 Al-6.5wt%Cu 合金的论文工作。在大量的不同起始条件下，固相分数为 0.4 时的粘度是剪切速度的函数。注意，在给定的剪切速率下，粘度可能以大于一个数量的速度变化。上面曲线的数据是在冷却到 $f_s$ = 0.4 时立即记录的。从液相线到这个固相分数的冷却时间大约为 5min。中间曲线的数据是在 $f_s$ = 0.4 时连续剪切更长时间 (90min) 测试的结果。在更长的持续时间，粘度随时间的变化非常慢，所以我们可以认为它是“稳态”曲线。

在等温剪切中，随着“稳态”的接近，粘度急剧下降是由于随时间而进行的单向的形貌进化而引起的，如图 1-60 所示。注意在那两种情形下相似的剪切稀释行为之间的不同。能量定律的指数在稳态时实际上偏高（说明较小的剪切稀释作用）。

近似可逆的伪塑性行为是图 1-64 所示的两个“稳态”实验的典型代表。这就说明，像图 1-63 所示类型的“结构”的，建立和破坏取决于剪切速度。

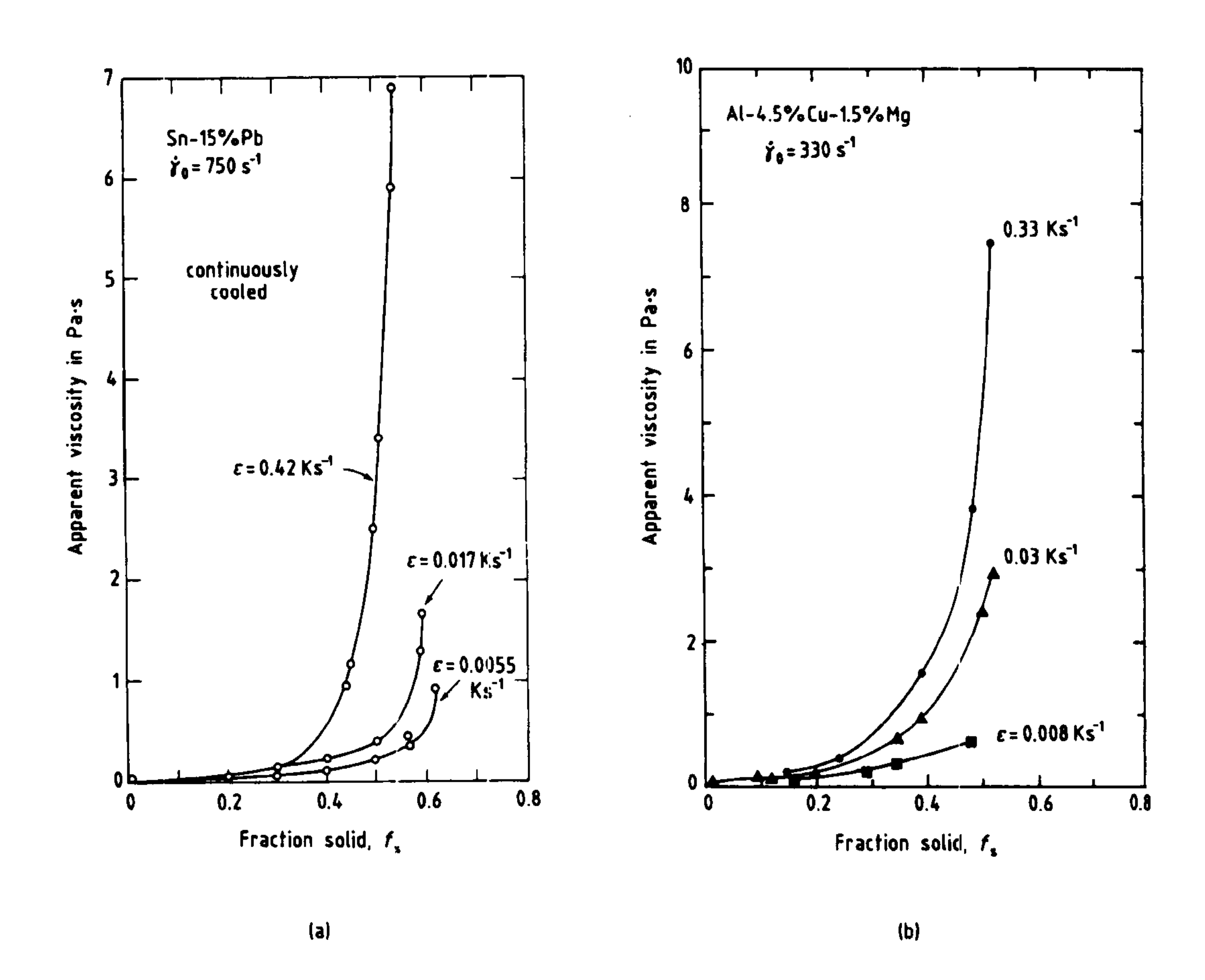



图 1-62 冷却速度对半固态合金表观粘度的影响：(a) Sn-15%Pb (Joly 和 Mehrabian, 1976)；(b) Al-4.5%Cu-1.5%Mg (Kattamis 和 Piccone, 1990)

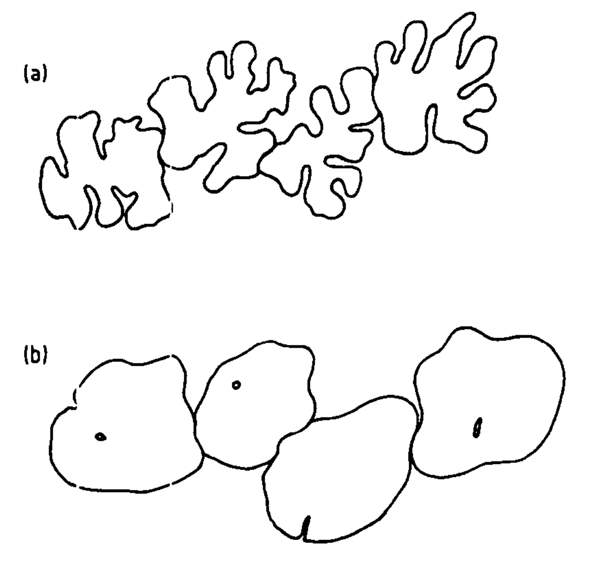



图 1-63 碰撞和聚积形成的"结构"示意图：(a) 玫瑰形；(b) 球形

·p.49·

然而存在一个时间的从属性（触变性），所以当剪切速度突然改变时，只有当达到

新的剪切速度一段时间以后才能达到新的稳态粘度。这种影响示意在图 1-64 中底部的曲线中，图中给出了当剪切速度从 $900s^{-1}$降到曲线点对应的剪切速度时的瞬时粘度。在任意给定的剪切速度的瞬时粘度都比“稳态”值小，这是因为“结构”还没有来得及调整到新的剪切速度对应的状态。随着时间的延长，形成聚积块，在给定剪切速度下粘度逐渐接近稳态值。“瞬时粘度”曲线和稳态曲线的差异就是浆料触变性的一个度量。

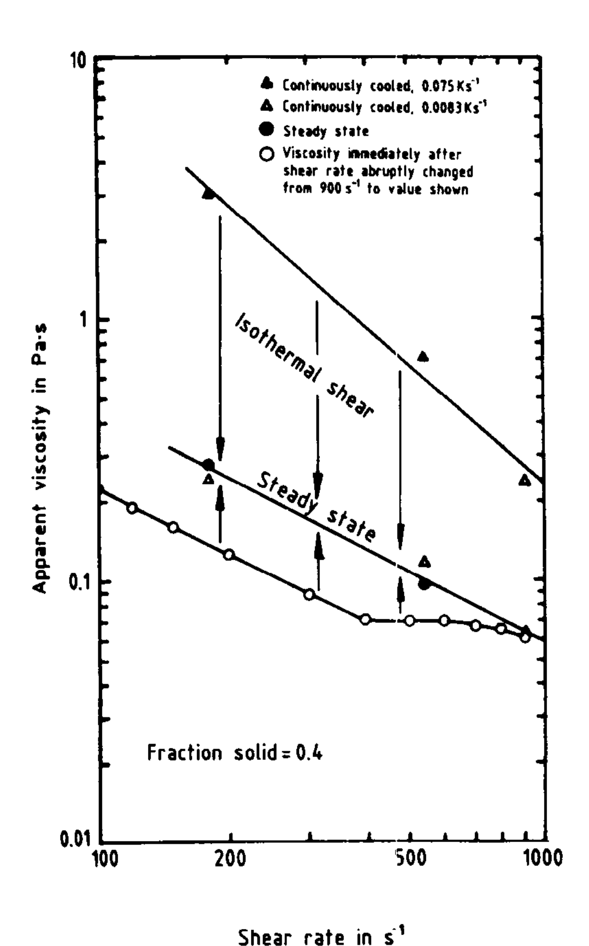



图 1-64　Al-6.5%Si 合金的粘度和剪切速度的关系（Moon，1990）

在我们称之为“触变铸造”过程中，半固态材料凝固和部分重熔进一步加剧了这种结构的建立，Laxmanan（1980）在低的剪切速度下采用改进的平行盘状塑性计（实质是压实测试）测试了“触变铸造”Sn-15%Pb 的粘度，图 1-65 是含 50%固体的材料在 $10^7$Pa·s 范围内的粘度。这些粘度比具有同样的初始球状结构的同样材料在剧烈搅拌后测得的值高几个数量级，能够使小试样可以像固体一样举起和用手拿（Kenny 等，1988）。

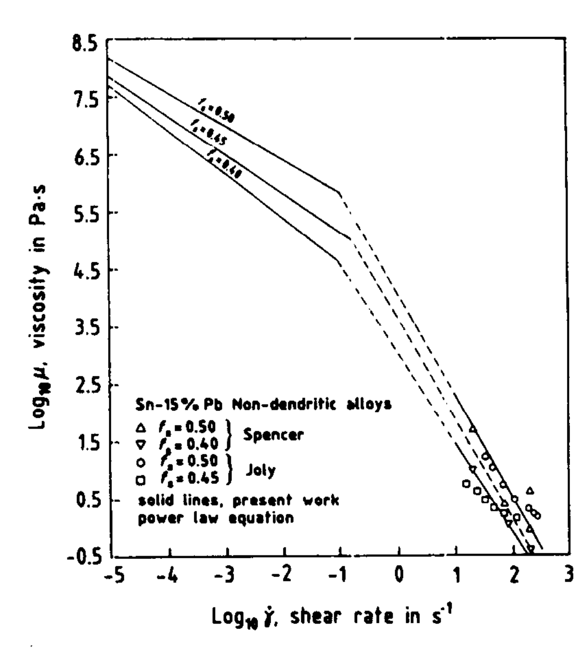



图 1-65　Sn-15%Pb 合金的粘度和剪切速度的关系。左上部的实线是“触变”材料的（Laxmanan 和 Flemings，1980）

·p.50·

已经大量描述了与上面描述的 Sn-15%Pb 合金和两种铝合金结果定性相似的其它铝合金和低熔点合金的结果，也获得了与这些结果相似的大量的其它合金的结果，包括铜基合金，铸铁，钢和超合金。在 1970 年 MIT 的续延项目中，研究了亚共晶铸铁，几种铜基合金，一种钴基超合金，一种镍基超合金，几种不锈钢和一种低合金钢，参考文献列在最近的综述性文章中（Flemings，1991）。

当将半固态金属和我们熟知的材料相比时，我们对它的性能会有一个详细的了解。剧烈搅拌的金属在含有 40%—50%固体时的粘度在 0.1—10Pa·s 的范围内。这个粘度大约比水和完全是液体的金属的粘度高两到四个数量级，与甘油、

液态蜂蜜和机油的粘度在一个范围（表 1-4）。Yogurt 列出了从 1—10Pa·s 的同一范围的粘度，它取决于剪切速度。熔化的聚合物和熔化的硅酸玻璃的粘度较高，在 $10^3$—$10^4$Pa·s 的范围；在这种粘度下，材料在重力和中等压力下仍可容易地流动。

**表 1-4　半固态合金和几种常见材料的粘度**

| 材　料 | 近似粘度，Pa·s |
|---|---|
| 成形温度范围的硅酸玻璃 | $10^4$—$10^8$ |
| 半固态合金，固体含量为 50%，剪切速度 $10^{-3}s^{-1}$ | $10^7$ |
| 熔化的硅酸玻璃 | $10^3$—$10^4$ |
| 熔化的聚合物 | $10^3$ |
| 液态蜂蜜 | 10 |
| Yogurt，剪切速度 $10s^{-1}$ | |
| 半固态合金，固体含量为 50%，剪切速度 $200s^{-1}$ | $10^0$—$10^1$ |
| 甘油 | $10^0$ |
| Yogurt，剪切速度 $200s^{-1}$ | $10^{-1}$ |
| 水，液态金属 | $10^{-3}$—$10^{-2}$ |

在我们感兴趣的时间内进行可忽略的变形时，材料的行为像我们词语中的固体。通过下面数量级计算可以看出，当它们的粘度上升到 $10^6$Pa·s 时，我们可以用手拿那些像固体一样的半固态材料。一个 $50mm^3$ 的半固态铝被两个平板夹持，重力产生剪切力。现在假设我们人为地在十秒之内施加不超过 1mm 的位移，可以从粘度的简单定义式中计算出所需的粘度：

$$\tau = \mu\dot{\gamma} \tag{1-27}$$

其中 $\tau$ 为剪切应力，结果是一个近似 $10^6$Pa·s 的粘度。含有 40%—50% 固体的半固态触变铸造合金很容易达到这个粘度，可以像固体一样去拿它。

## 1.16　半固态复合浆料

早在 MIT 研究触变铸造时已认识到半固态材料较高的和可以控制的粘度使得它们成为制备复合材料的最佳初始材料。发现一系列陶瓷颗粒可以加入到半固态浆料中并且保持悬浮而不飘流或沉积（Mehrabian 等，1974；Flemings 等，1976b）。其它的研究者发现颗粒同样可以加入到液态金属中，但是在半固态金属浆料中具有更好的润湿性和弥散性（McCoy 等，1988）。颗粒引入金属的简易性是对表面化学敏感的函数（例如铝合金中的镁非常有助于 SiC 颗粒的引入和停留，氯气除气将引起颗粒的排出）。

·p.51·

这些浆料复合的流变性能被许多学者研究过（Girot，1987；Loue 和 Kool，1989；Mada 和 Ajersch，1990；Moon，1990）。绝大多数发现复合材料（有或没有部分凝固的金属）表现出与部分凝固的金属浆料定性相似的流变行为。图 1-66 是 Moon（1990）最近论文工作中的一个例子。图 1-66（a）为含 0.1，0.2，0.3 体积分数的 SiC 时，Al-6.5% Si 合金粘度随剪切速度的变化。图 1-66（b）是含有 0，0.1，0.2 体积分数 SiC 合金在液-固区间冷却过程中粘度的变化。有趣的是在给定的固相体积分数时，含有陶瓷颗粒的

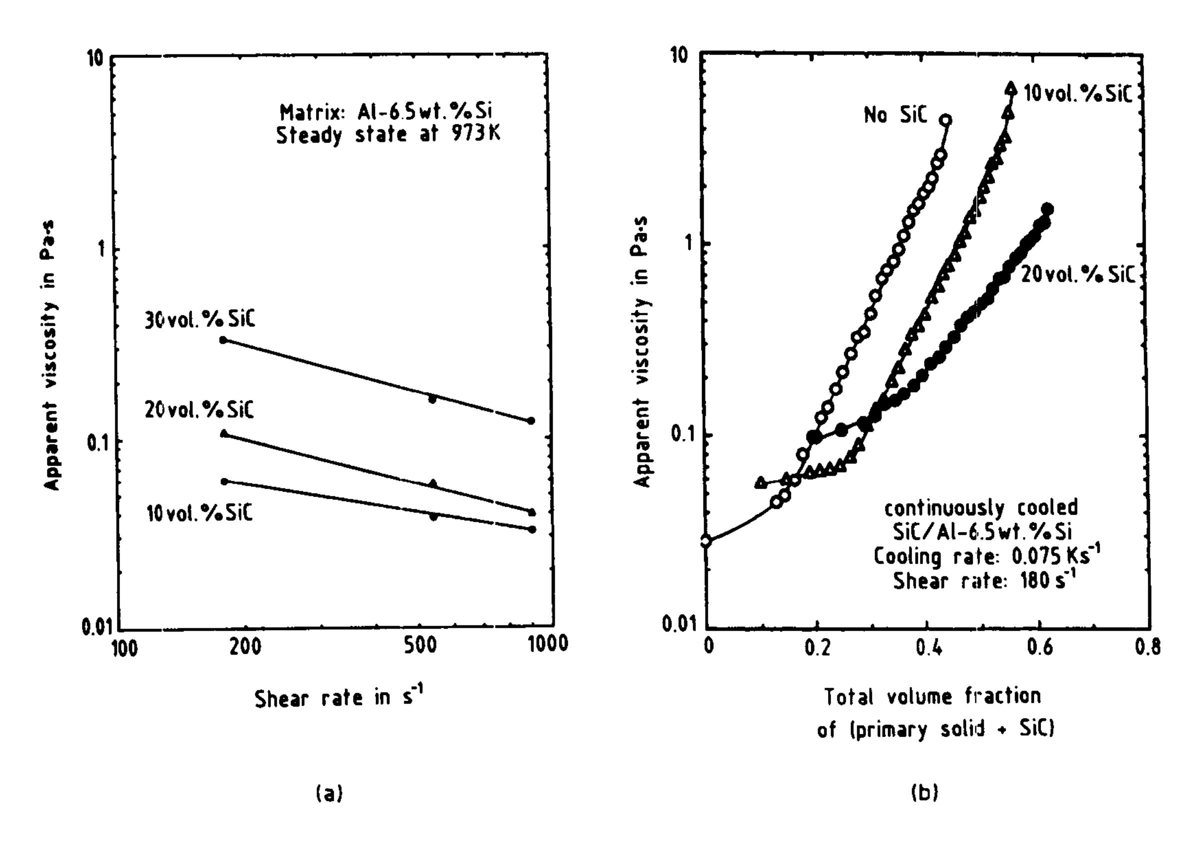



图 1-66 (a) 含有 SiC 的 Al-6.5%Si 合金粘度和剪切速度的关系；(b) Al-6.5Si 合金液-固区冷却中粘度与固相体积分数的关系，含有 0，0.1，0.2 体积分数的 SiC (Moon，1990)

粘度偏低，这可能是因为陶瓷颗粒阻止了金属颗粒像在完全是金属浆料时易产生的联接和聚合。观测发现 SiC 颗粒的加入减小了铝合金浆料的伪塑性和触变性，证实了以上的结论。陶瓷颗粒的存在也可以加速凝固金属形貌向更加完整的球性进化。

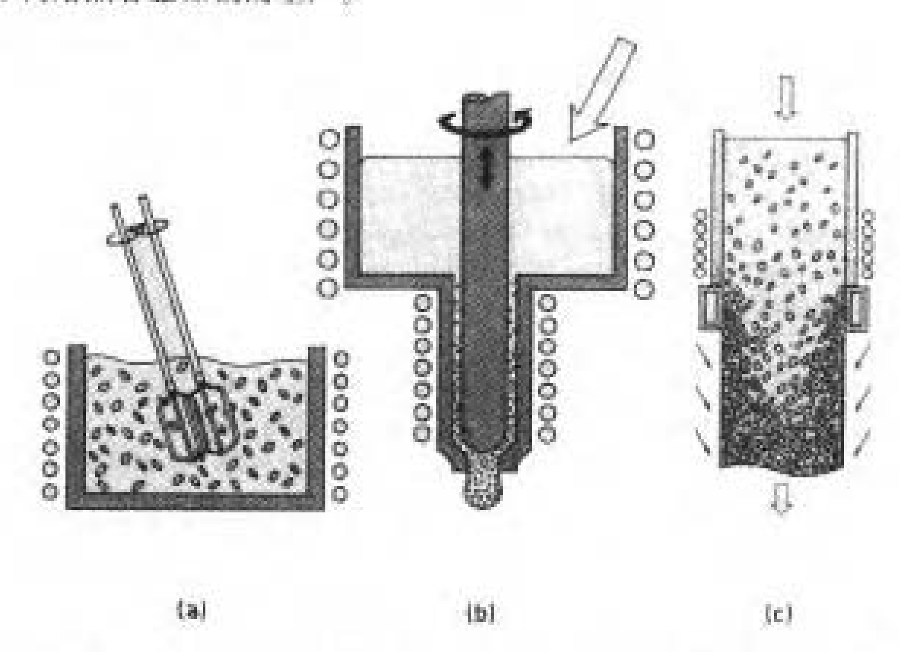
·p.52·

## 1.17 非枝晶半固态浆料的制备工艺

图 1-67 示意了到目前为止获得非枝晶组织的主要工艺方法。图 1-67 (a) 是一个简单的“间歇式流变器”，其间坩埚中的液态金属一边冷却一边机械搅拌，这种形式的搅拌早期 MIT 用于金属和复合材料件铸造中，其它研究者用于探索性的研究中。对于高熔点合金或者为了减少卷气已将其放入到真空或惰性气体保护中。使用的第二种方法是如图 1-67 (b) 的“连续流变铸造器”，在该过程中：(1) 容易获得较高剪切；(2) 搅拌是在金属表面下进行的，减少了卷气；(3) 冷却速度非常快，可以获得细小的组织。这种类型的流变器已被 MIT 用于许多低熔点合金的实际生产中，例如铜基合金和钢 (Flemings 和 Mehrabian，1973；Flemings 等，1976a；Riek 等，1975；Young 等，1976；Flemingand Young，1978)。

第三类方法是在连续铸造中加以强烈的电磁搅拌（为后续触变铸造生产坯料）(Kenny 等，1988；Young 等，1984)，如图 1-67 (c)。这种方法今天在技术上仍具有值得思考的重要性，因为它采用了一种非常成熟技术的派生技术来生产大吨位的产品，同时

也可以用于高熔点合金如钢的生产。



(a)　　(b)　　(c)

图 1-67　非枝晶组织制备方法的示意图：(a) 间歇式；(b) 连续式；(c) 连续铸造中电磁搅拌式

还有其它的方法来生产非枝晶材料。其中之一是通过引入脉冲变化快的电磁来获得剪切（Nakada 等，1990）；之二是让冷却的金属在弯曲的管道中流动以获得枝晶断裂所需的剪切力（Brool，1982；Anona 和 Moschini，1986）；还有一个方法是单独依靠在半固态区间细小组织长时间的热处理，在这个过程中值得注意的是初始材料是雾化沉积金属（Ogilvy，1990）。很少的合金的初始状态是非常理想的，在这些合金中常规铸造中采用的晶粒细化剂非常有效，所以合金的初生晶粒组织是非枝晶，例如锆细化镁-锌合金（Flemings，1974）。

·p.53·

一种完全不同的方法称之为 SIMA 方法（Strain-Induced Melt Activation）。在这种方法中，一个合金坯或棒（通常具有小的横截面）冷加工到临界尺寸，在重新加热到液－固区时获得想要的球状组织（Kenny 等，1988；Young 等，1983）。在这个过程中关键的是在坯或棒中获得细晶组织和在重新加热中获得晶界的熔化。

在连续铸造或者成形铸造中使原始浆料凝固的步骤称为"流变铸造"。当流变铸造坯因为后续的成形重新加热时，这个过程称为"触变锻造"，或者在较高的固相分数时称为"触变锻造"。今天，工业中感兴趣的是触变锻造工艺途径。从连续铸锭剪下一小块具有流变组织的毛坯重新加热和成形，通常采用可以组装的压铸［图 1-68（a）］或合模锻造［图 1-68（b）］。其它类型的方法也可以应用于半固态浆料的成形中，包括挤压和轧制。

现在如图 1-68 所示的生产过程已高度自动化，计算机控制毛坯加热，然后用机械臂传输到成形工段自动成形，最后从模具中取出。现在这种方法主要应用于生产比压铸件更完整比其它成形方法成本更低的零件。

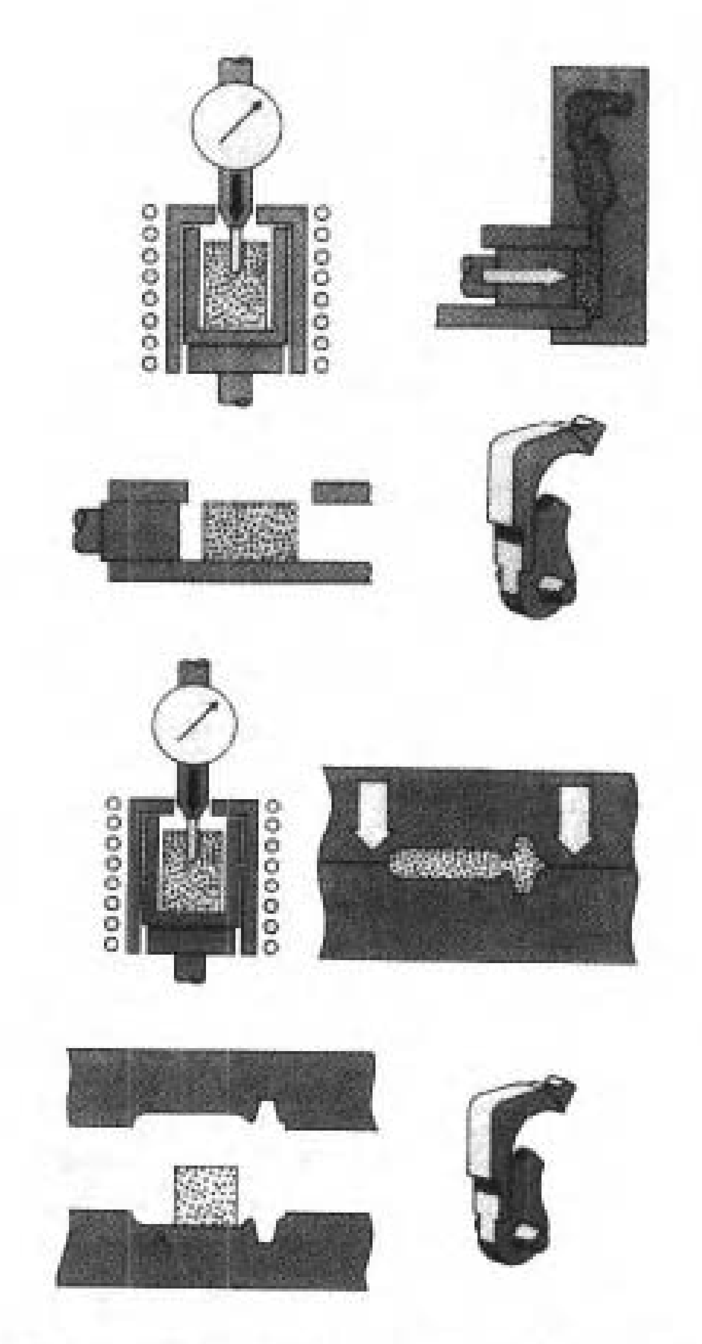


图 1-68　采用半固态成形制造零件：(a) 采用类似于压铸的设备；(b) 采用类似于合模锻造的设备

## 1.18　参考文献


Allen，D. J.，Hunt，J. D.（1976），*Metall. Trans.* 7A，767—770.

Allen，D. J.，Hunt，J. D.（1979），*Solidification and Casting of Metals*. London：The Metals Society，Book 192，pp. 39—43.

Antona，R. L.，Moschini，R.（1986），*Metall. Sci. Technol.* 4（2），49—59.

Apaydin，N.，Prabhakar，K. V.，Doherty，R. D.（1980），*Mater. Sci. Eng.* 46，145—150.

Asai，A.，Muchi，I.（1978），*Trans. ISIJ* 18，90—98.

Aziz，M. J.（1982），*J. Appl. Phys.* 53，1158—1168.

Basaran，M.（1981），*Metall. Trans.* 12A，1235—1243.

Beckermann, C., Viskanta, R. (1988). *Int. J. Heat Mass Transfer* 31, 35—46.

Bennon, W. D., Incropera, F. P. (1987a), *Int. J. Heat Mass Transfer* 30, 2161—2170.

Bennon, W. D., Incropera, F. P. (1987b), *Int. J. Heat Mass Transfer* 30, 2171—2187.

Bennon, W. D., Incropera, F. P. (1987c), *Metall. Trans.* 18 B, 611—616.

Boettinger, W. J., Bendersky, L. A., Coriell, S. R., Schaefer, R. J., Biancaniello, F. S. (1987), *J. Crys. Growth* 80, 17-25.

Boettinger, W. J., Coriell, S. R., Trivedi, R. (1988), *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies IV*: Mehrabian, R., Parrish, P. A. (Eds.), Baton Rouge, LA: Claitor's Publishing Division. pp. 13—25.

Bower, T. F., Brody, H. D., Flemings. M. C. (1966), *Trans. AIME* 236, 624—634.

Bower, T. F., Flemings, M. C. (1967), *Trans. AIME* 239, 216—219.

Brody, H. D., Flemings, M. C. (1966), *Trans. AIME* 236, 615—624.

Brook, G. E. (1982), *Mater. Design* 3, 558—565.

Burton, J. A., Prim. R. C., Slichter, W. P. (1953), *J. Chem, Phys*, 21, 1987—1991.

Campagna, A. J. (1970), Ph. D. Thesis, Department of Metallurgy, Massachusetts Institute of Technology.

Chang, C. J., Brown, R. A. (1983), *J. Cryst. Growth* 63, 343—364.

Chu, M. G., Granger, D. A., Ludwiczak. E A. (1988), *Solidification Processing* 1987. London: Institute of Metals. pp. 271—274.

Chu, M. G., Granger, D. A. (1990), *Metall. Trans.* 21A. 205—212.

Clyne, T. W, (1984), *Mater. Sci. Eng.* 65, 111-124.

Clyne, T. W. Davies, G. J. (1979), *Solidification and Casting of Metals*. London: The Metals Society. pp. 275—278.

Clyne, T. W., Kurz, W. (1981), *Metall. Trans.* 12A. 965-971.

Copley, S. M., Giamei, A. F., Johnson, S. M., Hornbecker. J. F. (1970). *Metall. Trans.* 1, 2193—2204.

Dilawari, A. H., Szekely, J. (1977), *Metall, Trans*, 8 *B*. 227—236.

Flemings, M. C. (1974), *Solidification Processing*. New York: McGraw-Hill.

Flemings, M. C. (1991). *Edward Campbell Memorial Lecture. ASM International Fall Meeting Detroit. MI. Metall. Trans. B* (in press).

Flemings, M. C., Nereo, G. E. (1967), *Trans. AIME* 239, 1449—1461.

Flemings, M. C., Mehrabian, R., Nereo, G. E. (1968). *Trans. AIME* 242, 41—49.

Flemings, M. C., Mehrabian, R. (1973), *Trans. AFS.* 81, 81—88.

Flemings, M. C., Riek, R. G., Young, K. P. (1976a), *Mater. Sci. Eng.* 25, 103—117.

Flemings, M. C., Riek, R. G., Young, K. P. (1976b), *AFS, Int, Cat. Met, J.* 3, 11—22.

Flemings, M. C., Young, K. P. (1978), *Yearbook of Science and Technology*, New York: McGraw-Hill. pp. 49-58.

Flemings, M. C., Shiohara, Y. (1985), *Tetsu-to-Hogane* 71. A204-A208.

Fljii, T., Poirier, D. R., Flemings, M. C. (1979), *Metall, Trans.* 10 *B*, 331-339.

Garabedian. H., Strickland-Constable, R. F. (1972), *J. Cryst. Growth* 13/14, 506-509.

Garabedian, H., Strickland-Constable, R. F. (1974), *J. Cryst. Growth* 22, 188-192.

Giovanola, B., Kurz. W. (1990), *Metall. Trans.* 21 *A*. 260—263.

Girot, G. (1987), Ph. D. Thesis, L'Universite de Bordeaux I.

Halder, E., Roosz, A., Exner, H. E., Fischmeister. H. F. (1987). *Materials Science Forum* 13/14, 547—558.

Heinrich, J. C., Felicelli. S., Nandapurkar, P., Poirier. D. R. (1989). *Metall. Trans*, 20 *B*, 883-891.

Izutani, M., Soejima, T., Saito. T., Kobayashi, J., Ayata. K. (1988), *4th International Conference on Continuous Casting. Preprints*; 115-127.

Joly. P. A. (1974). Ph. D. Thesis. Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology.

Joly. P. A., Mehrabian. R. (1976). *J. Mater. Sci*, 11, 1393—1418.

Jones. H. (1982). *Rapid Solidification of Metals and Alloys*, London: Institute of Metals.

Jones. H. (1984). *J. Mat. Sci.* 19, 1043-1076.

Kattamis. T. Z. Coughlin. J. C. Flemings. M. C. (1967) *Trans. AIME* 239. 1504—1511

Kattamis, T. Z., Piccone, T. J. (1991), *Mat. Sci. Eng. A* 131, 265—272.

Kenney, M. P., Courtois. J. A., Evans, R. D., Farrier, G. M., Kyonka, C. P., Koch. A. A., Young, K. P. (1988), *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 15. Metals Park. OH: ASM International. pp. 327—338.

Kirkwood, D. H. (1984), *Mat. Sci. Eng.* 65, 101—109.

Kobayashi, S. (1988), *J. Cryst. Growth* 88, 87-96.

Kou, S., Poirier, D. R., Flemings, M. C. (1978), *Metall Trans* 9 *B*. 711—719.

Kurz, W., Giovanola, B (1988), *J Cryst. Growth* 91, 123-125.

Kurz, W., Giovanola. B., Trivedi, R. (1986), *Acta Metall*. 34, 823-830.

Laxmanan, V., Flemings, M. C. (1980), *Metall. Trans*. 11*A*. 1927-1937.

Lipton, J., Kurz, W., Trivedi, R. (1987), *Acta Metall*. 35, 957-964.

Loue, W. R., Kool, W. H. (1989), *Extended Abstract. Conference. Institute of Metals. London*.

Loue, W. R., Nava-Vazquez, E., Kool, W. H. (1990), *First International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites. Sophia-Antipolis, France*.

Mada, M., Ajersch. F. (1990), *Abstract, TMS Annual Meeting. Anaheim, CA, Feb*, 1990.

Maples, A. L., Poirier, D. R. (1984), *Metall. Trans*. 15*B*. 163—172.

Massoubre, J. M., Pflieger, B. F. (1978), *AIChE Symposium Series* 74, 48—57.

Masur. L. J., Mortensen, A., Cornie, J. A., Flemings, M. C. (1989), *Metall. Trans*. 20*A*. 2549—2557.

Mathur, P., Apelian, D., Lawley, A. (1989), *Acta Metall*. 37, 429—443.

McCoy, J. W., Jones, C., Wawner, F. E. (1988), *SAMPE Quart*. 19 (2), 37—50

McDonald, R. J., Hunt, J. D. (1970), *Metall, Trans*. 1, 1787—1788

Mehrabian. R., Keane. M., Flemings, M. C, (1970a), *Metall. Trans*. 1. 1209—1220.

Mehrabian, R., Keane, M., Flemings, M. C. (1970b), *Metall. Trans*. 1. 3238—3241.

Mehrabian. R., Riek. R. G., Flemings, M. C. (1974), *Met. Trans. A* 5*A*, 1899—1905.

Metz, S. A., Flemings, M. C. (1969). *Trans. AFS*. 77, 329—334.

Metz, S. A., Flemings, M. C. (1970), *Trans. AFS*. 78, 453—460.

Michael, A. B., Bever, M. B. (1954), *Trans. AIME*200, 47—56.

Miyazawa, K., Schwerdtfeger, K. (1981), *Arch. Eisenh*. 52. 415—422.

Molenar, J. M. M., Kool, W. H. (1989), *J. Mater. Sci*. 24, 1782—1794.

Moon, H. K. (1990), Ph. D. Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology.

Mori, N., Ogi, K., Matsuda, K. (1979), *J, Jpn. Inst. Metals* 43, 858—865.

Mori. N., Okamoto, A., Ogi, K. (1989), *Proceedings, Japan-U. S. Cooperative Science Program*. Oiso. Japan.

Mortensen, A., (1989), *Metall. Trans*, 20 *A*. 247—253.

Mortensen, A., Cornie, J. A., Flemings, M. C. (1988). *Metall, Trans*. 19 *A*, 709—721.

Mortensen, A., Masur, L. J., Cornie. J. A., Flemings, M. C. (1989), *Metall Trans*. 20 *A*, 2535—2547.

Mullins, W. W., Sekerka. R. F, (1963), *J. Appl. Phys*. 34, 323—329.

Mullins, W. W., Sekerka, R. F. (1964), *J. Appl. Phys*. 35, 444—451.

Nakada, M., Shiohara, Y., Flemings, M. C. (1990), *ISIJ International* 30, 27—33.

Nandapurkar, P., Poirier, D. R., Heinrich, J. C., Felicelli, S. (1989), *Metall. Trans*. 20 *B*, 711—721.

Nomura, J., Tarutani, Y., Mori. K. (1981), *Tetsu-to-Hagane* 67, 80—87.

Ogilvy, A. J. W. (1990), Osprey Metals Ltd, Glamorgan, U. K. (private communication).

Ogilvy. A. J. W., Kirkwood, D. H. (1987), *Appl. Sci. Res*. 44, 43—49.

Ohnaka, I. (1986), *Trans. ISIJ* 26, 1045—1051.

Ohnaka, I., Fukusoko, T. (1981), *Trans. ISIJ* 21, 485—494.

Ohnaka, I., Kobayashi, K. (1986), *Trans. ISIJ* 26, 781—789.

Ohnaka, I., Matsumoto, M. (1988), *Solidification Processing* 1987. London: Institute of Metals. pp. 98—99.

Petrakis, D., Flemings, M. C., Poirier, D. R. (1981), *Modeling of Casting and Welding Processes*: Brody, H. D., Apelian, D. (Eds.), Warrendale, PA: TMS-AIME. pp. 285-312.

Piwonka, T. W., Flemings, M. C. (1966), *Trans. AIME* 236, 1157—1165.

Poirier, D. R. (1987), *Metall. Trans*. 18 *B*, 245—255.
Ramachandran, N., Gupta, G. R., Jaluria, Y. (1981), *Num, Heat Transfer* 4, 469—484.
Rames, H. A., Hutton, J. F., Walters, K. (1989), *An Introduction to Rheology*. New York: Elsevier Science Publishers.
Rappaz, M. (1989), *Int. Mater. Rev*. 34, 93—123.
Richards, R. S., Rostoker, W. (1956), *Trans. ASM* 48, 884—903.
Ridder, S. D., Kou, A., Mehrabian R. (1981), *Metall. Trans*. 12*B*, 435—447.
Riedl, R., Fischmeister, H. F. (1990), *Metall. Trans*. 21*A*, 264—266.
Riek, R. G., Young, K. P., Matsumoto, N. Mehrabian, R., Flemings, M. C. (1975), *SDCE* 1975 *Transactions*, 8*th International Die Casting Exposition and Congress*. *Detroit*, *MI*. Paper No. G-T75, p. 153.
Rohatgi, P. K., Pai, B. C., Panda S. C. (1979), *J. Mater, Sci*. 14, 2277—2283.
Rohatgi, P. K., Asthana, R., Das, S. (1986), *Int Metals. Rev*. 31, 115—139.
Roosz, A., Gacsi, Z., Fuchs. E. G. (1984), *Acta Metall*. 32, 1745—1754.
Rosenberg, R. A., Flemings. M. C., Taylor. H. F. (1960), *Trans. AFS*. 28, 518—528.
Sarreal, J. A., Abbaschian, G. J. (1986), *Metall, Trans* 17 *A*, 2063—2073.
Schmid, G., Roll. A. (1939), *Z. Elektrochem*., 45, 769—775.
Scheil, E. (1942), *Z. Metallk*, 34, 70—72.
Sekerka, R. F. (1965), *J. Appl. Phys*. 36, 264—268.
Sellamuthu, R., Brody, H. D., Giamei, A. F. (1986), *Metall. Trans*. 17 *B*. 347—356.
Shaw, L. H., Beech, J., Hickley, R. H. (1986), *Ironmaking and Steelmaking* 13, 154—160.
Southin, R. T. (1966), *J. Inst. Metals*. 94, 401—407.
Spencer, D. B. (1971), Ph. D. Thesis. Department of Metallurgy and Materials Science. Massachusetts Institute of Technology.
Spencer, D. B., Mehrabian, R., Flemings, M. C. (1972), *Metall. Trans*. 3, 1925—1932.
Tacke, K. H., Grill. A., Miyazawa. K., Schwerdtfeger. K. (1981). *Arch. Eisenh*. 52, 15—20.
Taylor, H. F., Flemings, M. C., Wulff, J. (1959), *Foundry Engineering*. New York: J. Wiley.
Tiller, W. A., Jackson, K. A., Rutter, J. W., Chalmers, B. (1953), *Acta Metall*. 1, 428—437.
Uhlmann, D. R., Seward, T. P., III. Chalmers, B. (1966), *Trans. AIME* 236, 527—531.
Vogel, A. (1978), *Metal Sci*. 12, 576—578.
Wu, Y., Piccone. T. J., Shiohara, Y., Flemings, M. C. (1987), *Metall. Trans*. 18 *A*. 915—924.
Yao, M., Nanba, A., Noguchi, H. Nakanishi. K., Shinjo, Y., Kinoshita. K. (1984), *Trans. ISIJ* 24. B178.
Yeum, K. S., Poirier, D. R. (1988), *Cast Metals* 1, 161—170.
Yeum, K. S., Laxmanan, V. Poirier, D. R. (1989), *Metall, Trans*. 20 *A*. 2847—2856.
Young, K. P., Riek, R. G. Boylan, J. F., Bye, R. L., Bond, B. E., Flemings, M. C. (1976), *Trans. AFS*. 84, 169-174: Die Casting Engineer. March-April. 45—52.
Young, K. P., Kyonka, C. P., Courtois, J. A. (1983), *U. S. Patent* 4415—374.
Young, K. P., Tyler, D. E., Cheskis, H. P., Watson, W. G. (1984), *U. S. Patent* 4482—012.

## 一般阅读资料

Flemings, M. C. (1974), *Solidification Processing*. New York: McGraw-Hill.
Jones, H. (1982), *Rapid Solidification of Metals and Alloys*. London: Institution of Metallurgists. (now: Institute of Metals).
Mehrabian, R., Parrish, P. A. (Eds.) (1988), *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies IV*. Baton Rouge, LA: Claitor's Publishing Division.
*Solidification and Casting of Metals* (1979), London: The Metals Society (now: Institute of Metals).
*Solidification Processing* 1987 (1988), London: Institute of Metals.
Kurz, W. (1989), *Fundamentals of Solidification*. third revised edition. Fisher, D, J. (Ed.), Aedermannsdorf. Switzerland: Trans Tech Publications.

# 2 快速凝固

C. Suryanarayana

Institute for Materials and Advanced Processes, University of Idaho, Moscow, ID, U.S.A.

(崔成松 译)

目 录

## 符号及缩语表

| | |
|---|---|
| $A$ | 常数 |
| $a$ | 常数 |
| $D$ | 直径 |
| $d$ | 共晶片间距 |
| $h$ | 传热系数 |
| $K$ | 材料常数 |
| $L$ | 长度 |
| $n$，$n_2$ | 材料常数 |
| $\dot{T}$ | 凝固冷速 |
| $T_m$ | 熔化温度 |
| $V$ | 轮速 |
| $z$ | 截面厚度 |
| $\lambda$ | 二次枝晶臂间距 |
| ALCOA | 美国铝业公司 |
| CBMS | 急冷块熔体自旋 |
| CME | 坩埚熔体提取 |

| | |
|---|---|
| CSC | 离心冲击铸造 |
| CW | 连续波 |
| EREP | 电子束旋转电极工艺 |
| EBSQ | 电子束急冷 |
| EDM | 电火花加工 |
| EHDA | 电流体力学雾化 |
| FFMS | 自由飞行熔体自旋 |
| HIP | 热等静压 |
| INROWASP | 水自旋 |
| LREP | 激光旋转电极法 |
| PREP | 等离子体弧旋转电极法 |
| PDME | 悬滴熔体提取 |
| PDRSC | 悬滴快速自旋杯法 |
| PFC | 平面流铸造 |
| PRC | 穿孔旋转杯法 |
| PSV | 真空粉末工艺（pulvérisation sous vide） |
| r.f. | 辐射频率 |
| REP | 旋转电极法 |
| ROC | 快速非定向压实 |
| RS | 快速凝固 |
| RSC | 快速自旋杯法 |
| RSR | 快速凝固速率 |
| VHP | 真空热压 |

·p.60·

## 2.1 引　言

为了提高在越来越恶劣条件下使用材料的性能，冶金和材料科学工作者一直在研究和开发具有更高强度、更坚韧、更耐热和耐腐蚀的材料。材料的这些性能通常是通过化学改性和传统的热加工、机械加工或热机械加工法来获得的。实际上，材料加工工艺对材料的内部组织、性能和使用会产生重要影响。如钢从奥氏体相区淬火可形成强硬的马氏体相，而后续的回火处理可控制其微观组织和性能；对过饱和固溶体进行时效处理，可以析出亚稳相，这些相的析出强化作用可提高材料的机械性能。

总而言之，所有这些提高材料（尤其是金属和合金）使用性能的方法都包含将材料转变成亚稳态的过程，如高温固态淬火、变形或辐射。这些方法的主要局限性是其可达到的亚稳（偏离平衡态）程度，这主要受到低冷却（凝固）速度的限制，如在固态淬火中冷速只能达到 $10^3K\cdot s^{-1}$。这样缓慢的凝固冷速主要是由对流和辐射传热中受限制的传热速率决定的。

Duwez 及其同事在 1960 年发明的“枪”技术可迅速使金属熔体凝固，在材料科学领域开创了一个新时代。这项技术不仅可以研制现有牌号合金，而且可以研制新型合金。这项简单技术将金属喷射在导热良好的基底（如铜）上形成液态薄层，通过基底与该薄层的导热迅速散热。极小的熔体厚度及其与基底良好的热传导可以产生接近 $10^6K\cdot s^{-1}$的冷却速度，使熔体在形成大量固相质点之前获得比较大的过冷度（几百度）。

目前，人们已经认识到快速凝固工艺可以改变材料的组织结构。其结构变化包括(a) 扩大固溶极限；(b) 形成新型非平衡晶体或准晶相；(c) 生成金属玻璃。有趣的是，所有这些结果都是由 Duwez 及其同事在应用“枪”技术的第一年内首次观察到的(Duwez 等，1960；Klement 等，1960)。微观组织的变化包括微观组织形貌转变和尺寸细化（如晶粒和相的尺寸、形状和分布）。这个变化是朝着组织更均匀、细小、溶质偏析大幅度减小的方向进行的。此外，所有这些变化都使材料化学成分更趋均匀。

·p.61·

与常规铸锭材料相比，快速凝固材料的偏析程度大幅度降低。因此，晶粒尺寸、枝晶间距和组元粒子、析出相及弥散相尺寸的细化使材料均匀化时间明显减少。例如，在常规凝固条件下，1600K 时 W 在 Ni 中达到 99% 均匀程度所需时间为 16h，此时偏析间距为 $100\mu m$（Cohen 等，1980）；而在快速凝固合金中偏析间距仅为 $1\mu m$，相应的均匀化时间仅为 6s。所以，在快速凝固材料中获得均匀的化学成分要容易得多。

上述的亚稳效应可使快速凝固材料获得更优越的性能。目前有大量的文献（总数超过 20 000 篇）是关于快速凝固材料不同方面的研究的。这些文献的主要来源是快速急冷金属国际会议，此会议自 1975 年以来每三年定期举办一次（第七届会议于 1990 年 8 月 13—17 日在瑞典 Stockholm 举办）。此外，还有一些专著、书刊目录、综述和其它会议论文也报道了快速凝固材料组织、性能和应用的最新发展动态（Jones，1982；Anantharaman 和 Suryanarayana，1987；Jones 和 Suryanarayana，1973；Suryanarayana，1980；Güntherodt 和 Beck，1981；Beck 和 Güntherodt，1983；Luborsky，1983；Anantharaman，

1984)。

与传统材料相比，快速凝固工艺可制备具有超高强度、高耐蚀性和磁性的材料。它不仅可以提高材料性能，亦可获得用其它方法无法得到的化学成分。在60年代，快速凝固概念形成，并在多种合金体系中观察到了亚稳效应。进入70年代，非晶态材料领域的研究更为活跃，这是因为制备连续的等截面长薄带技术得到了发展。金属玻璃非同寻常的软磁性能（高饱和磁化强度、非常低的矫顽磁性、零磁致伸缩和高电阻率）促进了该领域的研究，同时也推动了这些新型磁性材料（尤其是变压器磁芯材料）的应用和发展（Egami，1984）。然而，金属玻璃在高温退火时晶化并失去其所有的优异性能，因此在80年代关于快速凝固微晶合金（尤其是在航空工业具有应用前景的轻质金属材料）的研究又重新活跃起来。准晶相的发现对该研究领域也起到了短期推动作用（Shechtman等，1984；Suryanarayana和Jones，1988）。

·p.62·

快速凝固亚稳效应也可用其它方法获得。在这些非快速凝固技术中采用的原材料可以固相、液相或气相中任意一种形式存在。在本质上，当原材料呈固相时，其冷却速度不高，亚稳效应受到抑制。当原材料呈气相时，每次试验制取的材料量很少［然而近来的研究表明（Bickerdike等，1986；Gardiner和McConnell，1987），用物理气相沉积法或真空蒸发法制备的产品通过固结成型可获得大尺寸板片材］。这些技术没有一项能在生产效率上与快速凝固技术相比。因此本章将不讨论热气相沉积（Chopra，1969）、溅镀（Dahlgren，1978）、化学气相沉积（Bryant，1977）、电沉积（Brenner，1963）、无电沉积（Bonetti等，1981）、离子或电子辐射（Rechtin等，1978；Fujita和Mori，1988）、快速压实（Reddy等，1986；Ponyatovsky，1988）、离子注入（Borders，1979）、离子束混合（Liu，1988）、固态扩散反应（Yeh等，1983；Johnson，1986）等技术，尽管这些技术在某些方面具有独特的优越性。其中一些技术将在本卷第6章由Follstaedt阐述。

自从发明“枪”技术以来，已发展了多种用于制备快速凝固金属和合金的技术。其中大多数技术能够细化晶粒并产生一种或多种亚稳相。本章致力于概述目前将金属熔体快速凝固形成粉、丝、带、片、线等材料的重要快速凝固技术，同时也将对影响凝固冷速和产品参数的工艺变量进行讨论。

固体表面激光处理的特性将在本卷第3章中论述。凝固的一般性问题在本卷第1章中阐述，凝固的基础性理论在第5卷第10章中阐述。

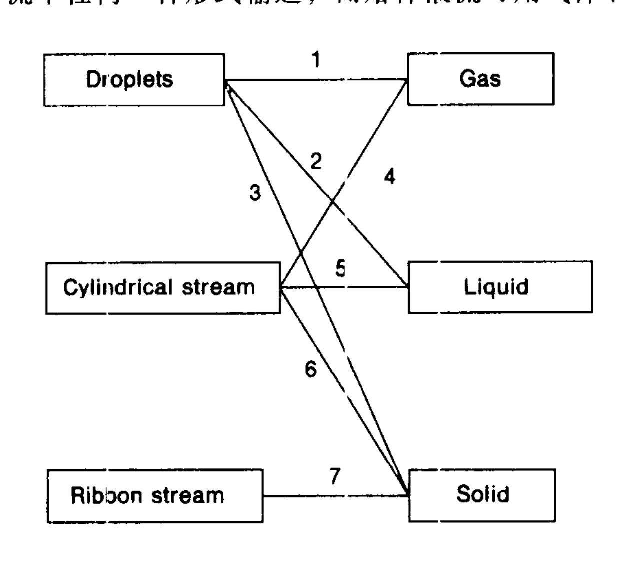
## 2.2 快速凝固技术

Jones（1981）对用于快速凝固金属熔体的早期技术进行了回顾。尽管当时这些方法并不主要是为了获得引人注目的非平衡效应，但它们仍然可被看作是当今快速凝固技术的前身。近年来熔体液淬法经常在不同方面被综合评述（Duwez，1968；Anantharama和Suryanarayana，1971；Chen等，1980；Jones，1982；Liebermann，1983；Savage和Froes，1984；Fleetwood，1987；Anantharaman和Suryanarayana，1987）。

在凝固过程中获得足够高的冷却速度需满足两个重要条件。首先，在理想冷却过程中，凝固冷速 $\dot{T}$ 与截面厚度 $z$（单位：mm）有以下关系：

$$\dot{T} = 10^4 z^{-2} \tag{2-1}$$

表明凝固冷速与截面厚度 $z$ 的二次方成反比。因此，熔化金属必须以至少在一维方向上足够小的流束形式输送，使之具有高比表面积，以利于热量迅速散失。其次，通过增大液态合金表面积，以最大程度地增加熔体与冷却介质之间的接触来迅速散热。这可以在加工过程中通过改变熔体形状（如将熔体铺展在基底上形成薄膜），或将熔体分散成小液滴（如雾化）来实现。图 2-1 示出了实际应用中三种熔融金属液流与冷却介质之间的组合形式，并列出其主要工艺过程。显而易见，熔融金属可以液滴、柱状液流或带状液流中任何一种形式输送，而熔体液流可用气体、液体或固体介质冷却。




1. Atomization processes, rapid solidification rate (RSR), rotating electrode process (REP)
2. Water atomization, rapid spinning cup (RSC)
3. Duwez gun, piston-and-anvil, drum splat, electron beam splat quenching, controlled spray deposition, spray deposition, Osprey
4. Taylor wire, free-flight melt spinning
5. Free-flight melt spinning, in-rotating water spinning
6. Melt extraction, pendant drop melt extraction
7. Melt spinning, planar flow casting, melt drag, melt overflow

图 2-1　快速凝固工艺中熔融金属液流与冷却介质的组合

·p.63·

由金属熔体与冷却介质之间不同组合的形式得到的产物形状、尺寸和内部组织取决于金属液流在凝固前发生的变化。例如，液滴独自凝固时形成球形粉末或片状粉末，但是当液滴在凝固前一个接一个地堆积时则会形成固态实体；同样，连续的柱状液流凝固形成线，而断续的液流则凝固成纤维。

不同学者对快速凝固方法作了不同的分类。例如，Jones（1982）将它们分为三大类：(i) 在熔体急冷前将其破碎成液滴的喷射方法；(ii) 在熔体急冷时保持其连续性的急冷方法；(iii) 在相对很厚的材料表面熔化有限深度的金属并凝固的表面方法（基体材料可视为冷却器）。另一方面，Savage 和 Froes（1984）将快速凝固方法分为两大类，即雾化法和非雾化法。该分类法根据熔体液流是否被雾化成液滴而定。尽管上述两种分类法各有特点，我们在下面的章节中将按照前一种分类法对各种快速凝固技术分别加以描述。

## 2.3　喷射及液滴方法

在这些方法中，连续的金属液流被气体或液体雾化，即破碎成细小的液滴，凝固后的最终产物就是粉末。在不同的雾化技术中，雾化机制和冷却方法可以是不同的。

对于大批量使用的快速凝固合金，有利于固结成型的形状是粉末，因为粉末具有等轴形状。在粉末固结成型时发生的变形过程是由颗粒之间的相对运动和单个颗粒的流动所决定的。高度的界面剪切有助于破碎颗粒表面的氧化膜，提供洁净的表面，使颗粒之间结合紧密。由于这个缘故，雾化技术成为工业生产中最常用的快速凝固方法（参见本卷第 4 章）。

·p.64·

雾化法不是一项很新颖的技术。在 1828 年至 1892 年间位于 Baltimore，MD，USA 的 Merchant 冲击塔（Shot Tower）已连续每年生产近 50 万袋（25lb[1] 袋装）球形铅粒（Adam，1986）。近年来，雾化技术得到进一步发展。有关这些雾化技术的综述也经常被报道（Lawley，1977，1978，1981；Grant，1983；Miller，1983；Aller 和 Losada，1990）。

### 2.3.1 气体雾化

自 30 年代以来，传统的液态金属气体雾化法一直用于生产不同种类、不同用途的金属粉末。例如，每发射一次航天飞机需消耗 160 000kg 雾化铝粉作为部分固体燃料推进剂（NASA，1980）。

气体雾化法用一束或多束高速空气或其它气体射流将连续的金属液流破碎。金属的雾化是依靠雾化介质传递给金属的动能来完成。细小的液态颗粒在飞行过程中通过对流或辐射散热凝固，凝固冷速取决于颗粒尺寸。颗粒尺寸愈小，凝固冷速愈高。在工业生产中应用的气体/金属喷嘴的数量和结构是大不相同的。比较典型的是两束或多束射流、或环状射流环绕设置在金属液流周围，气体射流的轴心线与金属液流轴线均成相等的倾斜角，并在其与液流轴线几何交汇处相交，这种结构如图 2-2（a）所示。有关这种工艺的近期发展详情可参见各粉末冶金学会每年出版的会议论文集。

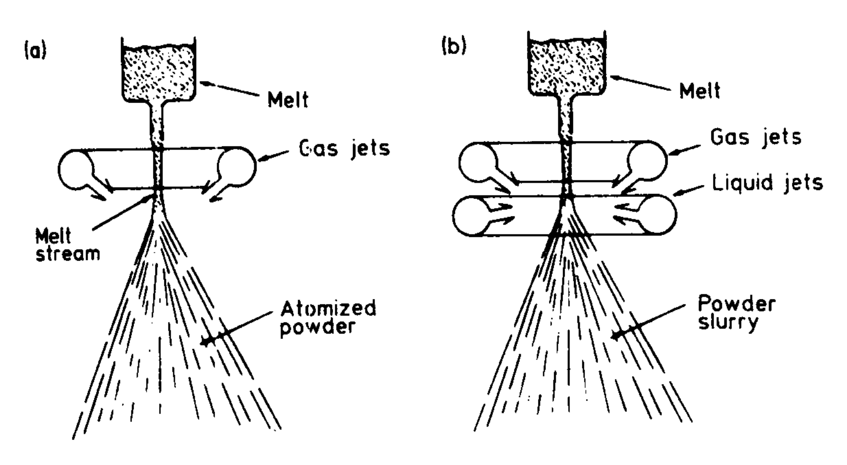



图 2-2 （a）气体雾化和（b）气水雾化的原理示意图

气体雾化的整个过程是由几个相互影响的工艺参数控制的：射流距离、射流压力、喷嘴结构、气体和金属的流速和质量流率、金属过热度、气液交汇角、金属表面张力和金属熔化温度范围。因此，尽管现在已经给出颗粒尺寸分布与雾化工艺条件之间的经验

1）1lb = 0.453592kg，下同。——译者注

公式，但是对实验数据进行严密的解释仍然是困难的（Lubanska，1970；Kim 和 Marshall，1971）。凝固冷速取决于熔体颗粒尺寸和雾化介质的类型。颗粒尺寸愈小，气体愈轻，则凝固冷速愈高。例如，氦气雾化时凝固冷速就高于氩气雾化。在实际生产中，氮气、氦气、氩气或空气都被使用，这些气体的混合气体和氦气也是有效的雾化介质。如果过热度足够大且气氛对合金呈中性，最终的粉末产品就呈球形。粉末尺寸的范围很宽，其平均颗粒尺寸约为 100μm（见图 2-3），尽管 Unal（1990）报道气体雾化 Zn 粉的平均尺寸仅为 12—15μm。这项技术已被用于雾化多种合金，包括超合金、高合金钢和铝合金。然而对铝合金存在一个特殊问题。当铝粉在潮湿的空气中处理时，其表面形成水合物。如果这些水合物不被去除，则在后续的固溶处理中会产生气泡。

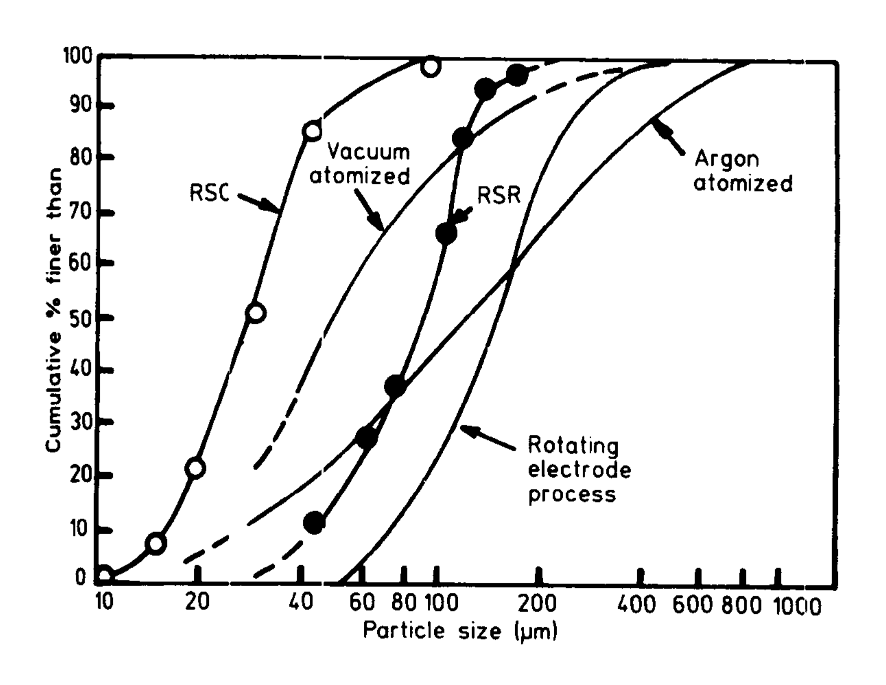



图 2-3 不同雾化方法制备的粉末颗粒尺寸分布

·p.65·

惰性气体雾化是近来生产超合金、钛合金和其它活泼金属粉末的主要工艺（Moll 和 Yalton，1986；Hohmann 和 Jonsson，1990）。如果使用惰性气体而非氮气，这种工艺的总能量效率很低（~3%），而且成本昂贵。尺寸小于 35 目的粉末收得率约为 80%。典型的凝固冷速为 $10^2$—$10^3 K \cdot s^{-1}$。Hopkins（1987）近来深入分析了雾化器关键结构对粉末形貌、粒度和纯度的影响。

## 2.3.2 水雾化

·p.66·

该技术除了采用水射流代替气体射流雾化金属液流外，其它与气体雾化技术相似。另外，水雾化压力比气体雾化压力高且双流交汇角较小。水雾化法已被大规模用于生产工具钢、低合金钢、铜、锡和铁粉。颗粒表面的过度氧化可采用氢还原法消除或减轻到最低程度。水雾化钢（Dunkley，1982）及超合金（Tracey 和 Cutler，1981）的试生产表明活泼元素易氧化，其含氧量不易低于 1000ppm，而一般气体雾化超合金粉末的含氧量

仅为 100ppm。这两种雾化法的典型工艺参数列于表 2-1。

表 2-1 气体雾化和水雾化工艺的典型工艺参数

| 参数 | 气体雾化 | 水雾化 |
| --- | --- | --- |
| 压力 (MPa) | 1.4—4.2 | 3.5—21 |
| 速度 ($m \cdot s^{-1}$) | 50—150 | 40—150 |
| 过热度 (℃) | 100—200 | 100—250 |
| 射流角 | 15—90° | ≤30° |
| 颗粒尺寸 (μm) | 50—150 | 75—200 |
| 颗粒形状 | 光滑，球形 | 不规则，表面粗糙 |
| 收得率 | 40%小于 325 目 | 60%小于 35 目 |

近年来人们努力探索更有效的雾化方法，以获得更高收得率的细粉（Fortman 和 Ullman，1984；Smith，1985；Couper 和 Singer，1985）。据称采用更高的气体压力可以产生这种效果（Ricks 和 Clyne，1985）。

水雾化法需要高能量以保证高水压，因此整个工艺过程能量效率不足 4%。颗粒形状不规则，平均冷却速率在 $10^2$—$10^4 K \cdot s^{-1}$范围内。

在高速水流中使气体雾化液滴急冷，可获得更高的凝固冷速，如尺寸为 20μm 的颗粒的冷速高达 $10^5$—$10^6 K \cdot s^{-1}$（Miller 和 Murphy，1979）[见图 2-2（b)]。用这种合成技术可在直径为 100μm 的 $Cu_{60}Zr_{40}$粉末颗粒中获得非晶相。通过调整气体射流和液流的相对位置，可在一定程度上控制颗粒的形状及尺寸。

最近已经试验成功铁基合金的油雾化技术，制备的粉末尺寸范围为 10—150μm（Kainer 和 Mordike，1989）。该技术的凝固冷速（对 20μm 粉末约为 $110^5 K \cdot s^{-1}$）与水雾化法相当，但是其明显优势是油雾化粉末的含氧量低。

### 2.3.3 超声气体雾化

这种方法也与气体雾化法相似，只是其射流速度非常高（达到 2.5M)。此外，在常规气体雾化中气体射流以连续方式流动，而在超声气体雾化中射流以 80—100kHz 的频率振动。脉冲波由雾化器内气体通道上一系列 Hartman 冲击波管产生（Anand 等，1980)。这使液流更有效地破碎，可制备出更细小、均匀、平均冷却速度更高的颗粒。超声气体雾化中雾滴的形成是个单阶段过程，而非普通气体雾化和水雾化中三阶段形成机制。平均颗粒尺寸约为 20μm（尺寸分布区域更窄)，凝固冷速估计在 $10^5 K \cdot s^{-1}$数量级，收得率大于 90%。该技术已成功地用于生产铝粉、超合金粉（Grant，1983）和 Ti-Al 粉（Sastry 等，1983)。由于这些粉末比表面积大，处理粉末时要注意安全。

·p.67·

### 2.3.4 旋转雾化法

#### 2.3.4.1 离心雾化

离心雾化是液态金属在高速旋转容器（盘、杯、坩埚、平板或凹板）的边缘上破碎、雾化的技术。液态金属从坩埚或从熔化的母合金棒端部浇注到旋转器上，在离心力的作用下，熔融金属被甩向容器边缘雾化，喷射出金属雾滴，雾滴在飞行过程中球化并

凝固。整个过程（熔化、雾化和凝固）在惰性气体环境下进行。

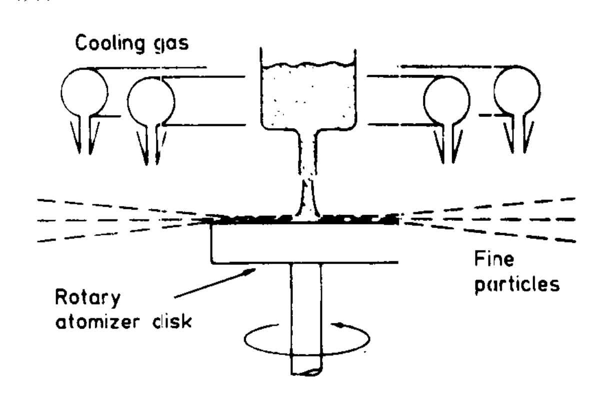



图 2-4　快速凝固速率离心雾化技术的示意图

在 Pratt 和 Whitney（Cox 等，1976）进行的快速凝固速率（RSR）离心雾化工艺中，液流通常是从坩埚底部浇至一个水冷水平盘的中部，该盘以高达 35 000rpm 的速度旋转，液态金属被机械雾化并甩出旋转盘的边缘。金属的凝固在其飞行过程中进行，可用氦气流喷吹这些射出颗粒以加快凝固进程（如图 2-4 所示）。氦气气氛也可将金属氧化减小到最低程度。雾化颗粒的形状呈球形，由于尺寸为 25—80$\mu$m 的颗粒，其冷却速度达 $10^4$—$10^6$K·$s^{-1}$(图 2-3)。采用该技术已制备了镍、铝、钛和超合金粉末。

在高温下坩埚漏嘴的快速腐蚀会导致粉末更粗大，凝固冷速更低。在非常高的离心转速下旋转盘/杯的变形和使用寿命也会出现问题。

在相关的离心喷射铸造（CSC）工艺中，静止电极和带电旋转坩埚之间产生的电弧使金属熔化（图 2-5)。在离心力的作用下，熔融金属被甩出坩埚边缘雾化并喷射出金属液态颗粒（Sutcliffe 和 Morton，1976)。

·p.68·

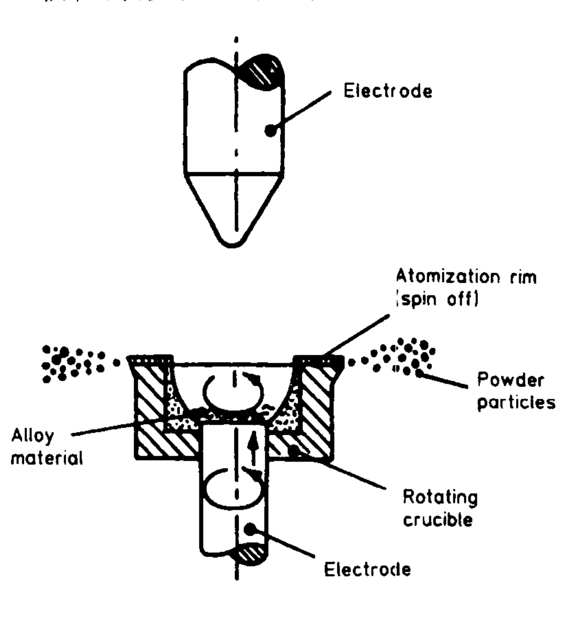



图 2-5　离心冲击铸造过程的示意图

### 2.3.4.2　激光自旋雾化

该工艺与 Pratt 和 Whitney 工艺相似（Konitzer 等，1984；Peng 等，1985a)，但是它采用高能激光束熔化转速为 10 000—30 000rpm的棒料顶面。靠离心力甩出的液滴在碰到容器壁之前被氦气流冷却。液滴主要凝固成球形颗粒，尽管有 10wt%--30wt%的产品以直径 0.1—1.0mm 的针状物形式存在（Peng 等，1985b)。

采用这种技术制备的 100$\mu$m 粉末典型的凝固冷速为 $10^5$K·$s^{-1}$。通过控制旋转速度和气流，可以得到不同直径的粉末及不同的冷却速度。该工艺两个特别显著的优点是（i）高能激光束产生的高过热度使大多数第二相颗粒溶解于熔体中；（ii）该技术属区域熔化类型，所以雾化中的污染可限制在最低程度。这种工艺已被广泛用于生产钛合金粉末（Sastry 等，1983)。

#### 2.3.4.3 电子束旋转盘法

在该方法中，一根垂直加料、慢速旋转的柱状棒料被几束电子束一滴滴地熔化（Wahlster 等，1980）。液滴从铅笔头状棒料上流下，落入一旋转盘中央。熔融金属颗粒从盘上甩出，与水平线之间的最佳夹角在60—80°之间，并被一水冷铜壁折射（如图2-6所示）。采用这种工艺可以制备高活性金属粉末。粉末尺寸在30—50$\mu$m之间，且颗粒形状呈球形，表面洁净。

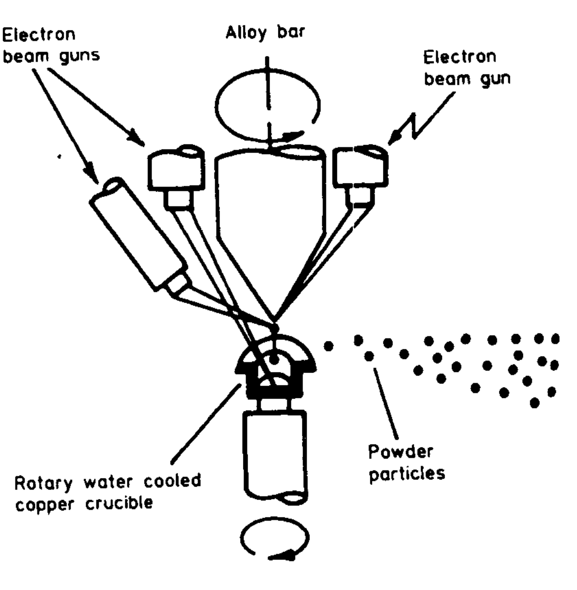



图2-6 电子束旋转盘法的示意图

在另一项与该方法稍有不同的技术——电子束急冷法（EBSQ）中，电子束集中在合金棒料端部熔化其表面并产生液滴（Sastry 等，1984；Seshadri 等，1988），液滴落在一旋转盘上，在旋转盘的高角速度和离心力的综合作用下被拉长为薄片。最近报道（Seshadri 等，1988）当基底角度增加时，薄片的形状从长条形变成近圆形，而较小的基底角度将产生更薄的、冷却速度更高的薄片。通过改变铜盘旋转速度，可以控制薄片的厚度及相应的凝固冷速，其典型冷却速度在$10^4$—$10^6$K·s$^{-1}$范围内。

·p.69·

#### 2.3.4.4 旋转电极法（REP）

在该工艺过程中，将被雾化的棒料快速旋转，同时棒料一端被一个非自耗钨电极产生的电弧熔化（Friedman，1976；Loewenstein，1981）。图2-7是该过程的示意图。熔化的金属从旋转棒上甩出，在与惰性气室室壁碰撞之前凝固。该工艺已相当广泛地用于雾化活泼金属，如高纯、低氧的Ti，Zr，Nb，Ta，V等金属及其合金，以及Ni和Co的超合金。

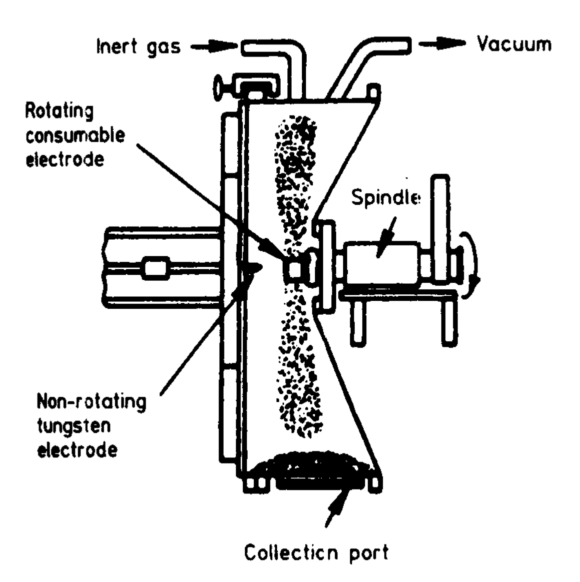



图2-7 旋转电极工艺过程的示意图

静止电极产生的钨污染在REP工艺中是可能发生的，但用钛阴极代替钨电极或用等离子体弧（PREP）、激光（LREP）或电子束（EREP）熔化棒料就可以避免这个问题。

REP粉末一般呈球形，表面质量高，但平均颗粒尺寸较大，通常超过200$\mu$m（图2-3），因此其凝固冷速只有$10^2$K·s$^{-1}$。一般情况下，35目以下粉末的收得率为75%。

另一种与 PREP 法相似的方法是 Pulvérisation Sous Vide（PSV）（或真空粉末）法。在该工艺过程中制粉用的铸锭放置在具有垂直轴心线的旋转模具中，其转速（1000—4500rpm）比 PREP 工艺低。用电子枪熔化铸锭顶部，熔化的液滴喷射并凝固成球形颗粒（Devillard 和 Herteman，1980）。为防止粉末颗粒在凝固过程中与低温容器室壁碰撞成扁平状，需采取特殊措施（如碳质屏护装置）。该方法制备的颗粒尺寸比 PREP 法更大（90%以上的颗粒尺寸大于 125μm）。碳质屏护装置可能会给粉末带来轻微污染。

2.3.4.5 快速自旋杯法（RSC）

在 Battelle（Columbus，OH，USA）研制出的这项技术中，熔融金属颗粒落入一个装有旋转液体（一般为水）的杯中。这个杯子高速旋转（8000—16 000r/min），急冷液体在杯子垂直内壁上形成较厚的液体层。旋转液体层改善了传热条件，提高了凝固冷速，同时起到雾化器的作用。用这种方法已经制备过多种钢、超合金、铝、铜和其它合金。图 2-8 为快速自旋杯工艺过程的示意图（Raman 等，1984）。悬滴快速自旋杯（PDRSC）法与该方法的区别在于液滴是靠熔化棒料端部产生并落入旋转液体中的。

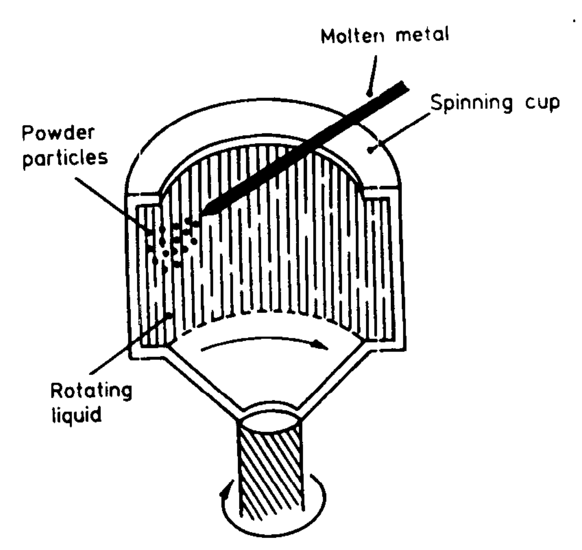



图 2-8 快速自旋杯工艺过程的示意图

·p.70·

用这种方法制备的粉末尺寸分布范围窄（见图 2-3），细粉的收得率高，大多数颗粒呈球形，颗粒表面洁净、无氧化。RSC 法可以（i）制备快速凝固粉末，包括高合金化微晶和非晶合金；（ii）控制颗粒尺寸分布（从非常窄的范围到非常宽的范围）；（iii）改变颗粒形状（从不规则形状→球形→长条形）；（iv）控制氧、氮和氢的污染；（v）不产生悬浮粉尘。RSC 法的凝固冷速在 $10^4$—$10^6$K·s$^{-1}$范围内（参见 2.4.5 节内容）。

2.3.4.6 穿孔旋转杯法（PRC）

离心雾化在工业生产中的一个重要改进是由 Reynolds Metals Co. 开发的穿孔旋转杯法（Daugherty，1964）。在这种方法中，熔融金属浇至一个旋转深杯中，该杯四周穿孔（如图 2-9 所示）。离心力使熔融金属穿过孔洞流出，液流在飞行中破碎并以大约 10—$10^2$K·s$^{-1}$的冷却速度凝固。这些针状粉末（米粒状但两端较尖）的典型尺寸为长度 1000—1500μm、直径 1000μm，它们在后续工艺中被轧制并以 60m·min$^{-1}$的速度

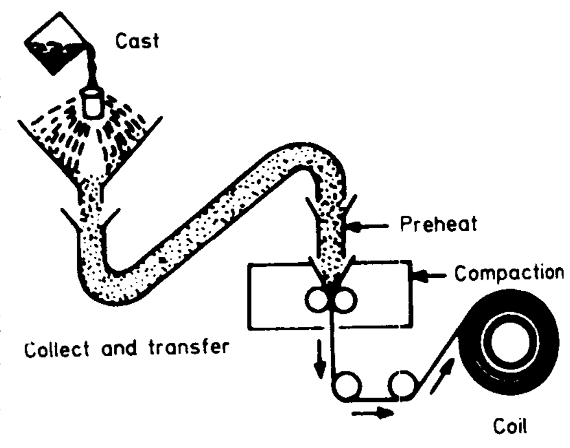



图 2-9 Reynold 穿孔旋转杯法的示意图

直接固结成型出板材。该工艺可以是连续的，目前已经用于制造较低熔点的合金板材，如铝、铅、锌等。因取消了固结成型工艺中的封罐、去气工序，这种方法的经济性是很有吸引力的。

### 2.3.5 可溶气体雾化

该方法亦称真空雾化法，是由 Homogeneous Metals Co. 研制开发出来的技术。在该工艺过程中，坩埚内液态金属在压力作用下过饱和溶解气体，然后突然向真空开放。在这种情况下气体急剧膨胀，脱溶，使金属雾化（Wentzell，1974）。在这个方法中已经使用过不同种类的气体，包括氮气、氩气和氢气。采用氢作为溶解气体对 Ni，Cu，Co，Fe 和 Al 基合金进行真空雾化制粉，粉末大多呈球形（亦可能是粉末和薄片的混合物），表面洁净，纯度高，冷却速度低(约为 $10^2K·s^{-1}$)。目前炉产量 1000kg 的装置已投入生产。

·p.71·

### 2.3.6 电流体力学雾化（EHDA）

这种方法用于制备快速凝固粉末和包覆层材料，供研究材料特性使用（Perel 等，1980，1981）。将一个强密度电场（典型值为 $10^5V/m$）作用在毛细发射管中液体金属的表面，在高电场力的作用下表面张力被克服，液滴从毛细管中射出。这些带电液滴朝着一个收集器加速运动，若液滴在碰撞时仍保持液态则形成箔、薄片或涂覆层；若在飞行中完全凝固则形成球形粉末。颗粒尺寸变化范围从 0.1$\mu$m 到 100$\mu$m。超细颗粒（直径 0.01$\mu$m）的凝固冷速高达 $10^7K·s^{-1}$（Perel 等，1980）。目前已制备出 Al-Si、Al-Cu、铝包覆的 Ti 和 Fe 基合金的非晶和微晶粉末。该工艺方法的优势在于它是一个连续的工艺过程，无运动部件，可包含辐射、对流和急冷技术。

### 2.3.7 滴管法

近来人们仍然对该方法感兴趣（Steinberg 等，1981；Evans 等，1986；Vinet 等，1991）。在此方法中，垂直放置的管端部形成的液滴在不同环境中自由下落不同距离。通过这些研究可以获取有关深过冷熔体凝固方式和动力学方面很有价值的基础知识。

### 2.3.8 电火花侵蚀技术

在电火花加工（EDM）法之后出现的这种方法在绝缘流体中浸入两个电极，并在两电极之间保持往复出现的电火花。电极用预制粉末的材料制成。每次电火花熔化或蒸发微量原材料，并使之立即凝固成粉末颗粒（Yamaguchi 和 Narita，1977；Berkowitz 和 Walter，1980）。粉末一般都会被绝缘流体污染。因为这个缘故，已采用低温惰性气体作为绝缘流体（Cogan 等，1978）。用该技术已制备出非晶和微晶粉末，生产率为每炉（6h）1—20g。

### 2.3.9 双辊雾化

这是制备粉末的一种新工艺，它利用两个反向高速旋转辊轮将金属液流雾化（Singer 和 Roche，1977）。用碳涂层包覆两辊轮以减小热传导，防止金属液在两辊之间的

辊隙中凝固。当液态金属从辊轮下方排出时形成涡凹并以液滴形式甩出（图 2-10）。液滴在距离辊隙 25mm 处的水浴中急冷，可制备出 200$\mu$m 厚的拉长薄片，其凝固冷速为 $10^5$—$10^6$K·s$^{-1}$（Durand 等，1976；Murty 和 Adler，1982；Ishii 等，1982）。这种方法能够制备多种金属薄片、箔及不规则或球形颗粒。目前该工艺的应用由于其生产小尺寸液态金属颗粒能力差而受到限制，因为只有 2%—3%的粉末直径低于 37$\mu$m(Ishii 等，1982)。

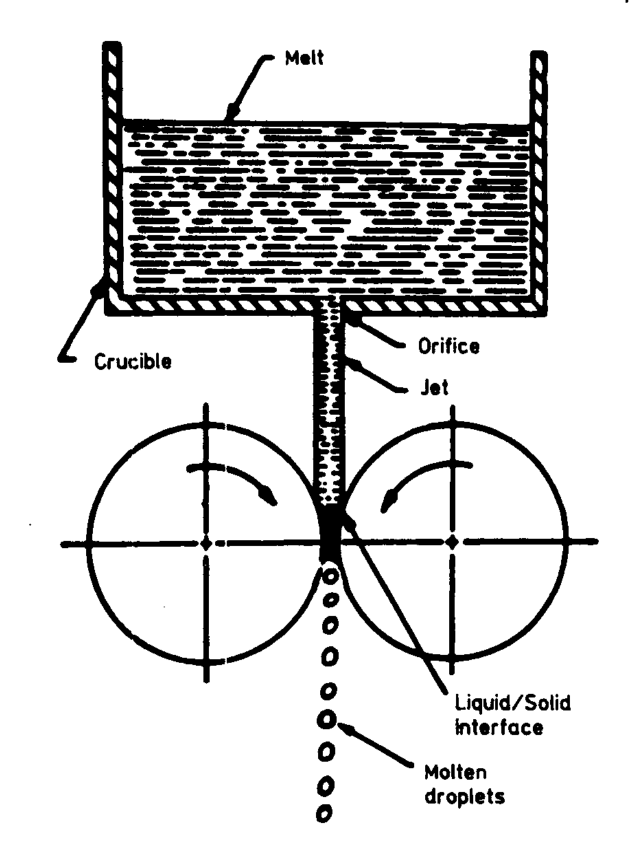



图 2-10　双辊雾化工艺过程的示意图

·p.72·

### 2.3.10　振动电极雾化

在此工艺中，辊轮之间一端自由的电极向真空或惰性气氛室内一个缓慢旋转的铜盘连续移动。在水冷盘和电极振动端之间形成的电弧将产生雾化。通过变频器引起电极振动，可使液滴下落（Matei 等，1977）。形成的颗粒呈球形，其尺寸及分布可通过改变振动棒的长度来控制。最窄的尺寸分布在电极的共振频率处获得。这种方法没有得到广泛应用，也没有显示出大规模生产的潜力。

### 2.3.11　Duwez“枪”技术

Duwez 及其同事于 1959 年首次采用这项技术快速急冷微量液态合金。在 70 年代发明连续制造技术以前，该技术一直是所有快速凝固技术中最常用的方法。即使在今天，它依然是一项简单、精密和多用途的制备微量(mg)快速凝固金属和合金的实验室技术。

图 2-11 为“枪”装置的示意图（Duwez 和 Willens，1963）。在该装置中，微量（最多 100mg）金属或合金在一石墨坩埚内通过感应或电阻加热熔化，坩埚底部有一直径为

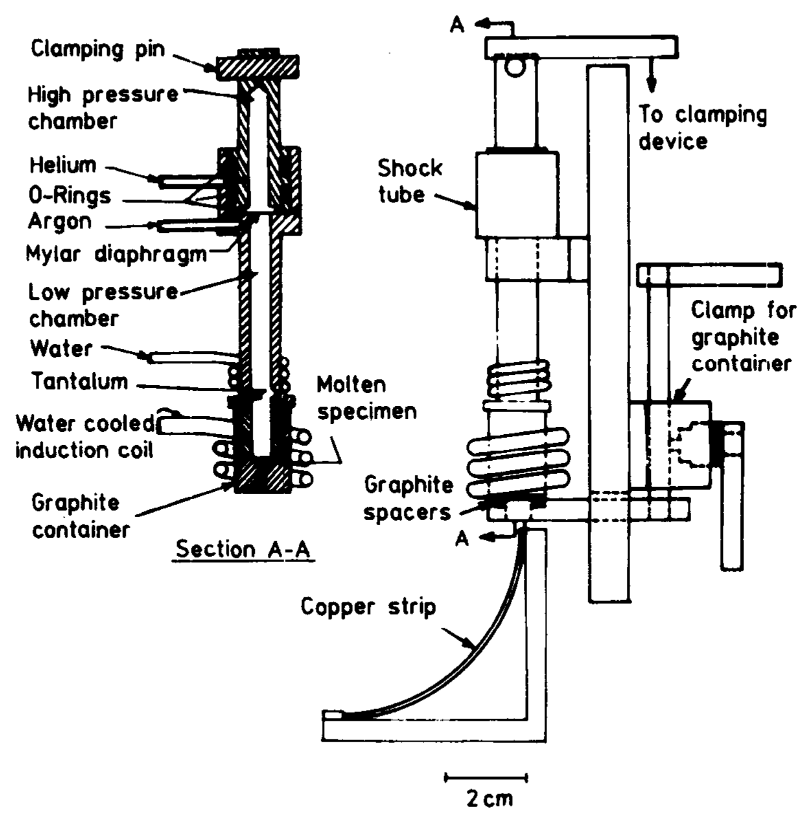



图 2-11 Duwez“枪”技术的示意图

1mm 的漏嘴。由于高表面张力，熔体并不通过该漏嘴下落。熔融金属靠冲击波从漏嘴射出、雾化并通过与铜基底的接触迅速冷却，最终形成很薄的箔片（最大厚度约为15μm)。冲击波是将高压惰性气体充入高压室，使高压室和低压室之间的聚脂薄膜破裂而产生的。

·p.73·

石墨看来是与碳不发生反应的金属或合金的最佳容器材料。对于类似钽、钨或钛这样的活泼难熔金属，或者在坩埚底部嵌入石英，或者用集中的 r.f. 感应加热器在银坩埚上熔化金属（Willens 和 Beuhler，1966；Ruhl 和 Cohen，1969)。由于加热速度快，即使是含有高蒸发气压组元的合金也可被熔化而成分变化很小。尽管“枪”装置通常是在大气中使用，在可控气氛或真空下的类似装置也已有报道（Shingu 等，1968；Ruhl 和 Cohen，1969；Lohberg 和 Muller，1969；Davies 和 Hull，1972)。冲击波也可通过爆炸产生（Predecki 等，1965)。Cahn 等人（1976）利用速度高达 13 000r/min 的快速旋转叶片产生冲击波，并悬浮熔化合金。

基底应具有高导热性以便迅速散热。因此，最常使用铜基底。在最初的装置中，(Duwez 等，1960）在距离石墨容器出口约 1.2mm 的转筒内壁上收集液珠。由于坩埚漏嘴具有一定形状，冲击波不能完全作用。在后来改进的装置中，基底采用了“滑雪坡”(Ski-Slide）结构（Duwez 和 Willens，1963)。液珠以掠射角与基底碰撞，改善了导热条件。如果需要，可将基底维持在低温，这有利于保持那些在室温迅速分解的亚稳相(Kane 等，1966)。玻璃基底已用于急冷氧化物熔体（Sarjeant 和 Roy，1967)，而在另一项研究中使用了钻石（Ramachandrarao 等，1972)，因为钻石在液氮温度下导热性急剧增

加。

这项技术的产品（常称为急冷箔片，该技术本身称为急冷法）的厚度不均匀（在同一急冷箔片的不同区域厚度为 0.1—1.5μm），且有孔洞。箔片最大尺寸不超过几厘米。尽管这些急冷箔片非常适合于用电镜（靠近边缘和孔洞处箔片是电子可穿透的）和 X 光技术分析其组织特征，但是它们不适用于测定、评价其物理和机械性能。

·p.74·

测量和计算得到的这项技术的凝固冷速分别在 $10^6$—$10^8 K \cdot s^{-1}$（Predecki 等，1965）和 $10^4$—$10^{10} K \cdot s^{-1}$（Ruhl，1967）范围内。通过改善急冷箔片和基底之间的导热条件及减小急冷箔片的厚度，可以获得更高的冷却速度。在惰性气氛（Davies 和 Hull，1974）或真空（Boswell 和 Chadwick，1976）条件下，急冷熔体可以达到更高的凝固冷速。

成功应用这项技术的前提条件是：(a) 限制熔化合金量；(b) 将熔化金属快速雾化成液滴；(c) 在短时间和短距离内喷射液流，使其与急冷基底高速碰撞。

### 2.3.12 喷射沉积法

在这类方法中，雾化的液滴沉积在一个被冷却的固体基底上，凝固形成基本致密的沉积体，其厚度可为几毫米。可以从基底上取下沉积体并进行进一步的致密化处理。最初沉积时由于导热冷却，沉积层的凝固速率很高，而后续沉积层的冷却就相对缓慢。Singer 提出了喷射成形的概念（Singer，1968），对固体材料的喷射成形进行了综述（Singer，1982，1983）。近来其应用包括：(a) 喷射轧制；(b) 喷射锻造；(c) 离心喷射沉积。

#### 2.3.12.1 喷射轧制

在该工艺过程中（Singer，1970），气体雾化的熔融金属液流被直接喷射到一个内部冷却、缓慢旋转的鼓轮的粗糙表面上（如图 2-12 所示）。液滴在撞击时凝固，而后续的

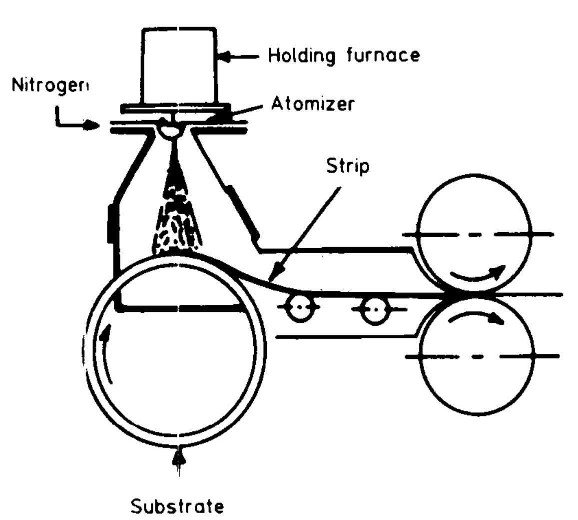



图 2-12 喷射轧制（带旋转基底）过程的示意图

液滴继续堆积达一定厚度。从鼓轮上剥离沉积层并直接传送到轧辊中制备带材。至今已生产出 18mm 厚、0.5m 宽的带材。据报道该工艺的凝固冷速高达 $10^6 K \cdot s^{-1}$，且可连续

生产，无需粉末处理工序。该工艺制备的颗粒尺寸变化范围宽，并取决于工艺参数，其典型尺寸为150μm。喷射轧制工艺主要的困难是保证在带材的宽度方向上喷射沉积厚度是均匀的。在工业生产中厚度偏差不允许超过±2%。进一步改进的喷射轧制工艺是喷射硬化。在此工艺过程中，喷射沉积同时伴随着冲击硬化，使喷射沉积体在形成时固结成型（Singer，1978）。

2.3.12.2 喷射锻造

·p.75·

在该工艺过程中，气体雾化的金属被喷射到一个模具中，或有时喷射到一平面基底或收集器上。基底或模具在驱动机构的控制下以适当的方式运动。在采用模具时，沉积坯形状按模具相反的形状复制；然而对于可运动的平面基底，预成形坯形状取决于驱动机构的运动方式。高喷射密度可确保孔隙率仅为1%左右，因而预成形坯可紧接着进一步锻造。英国 South Wales 的 Osprey Metals Ltd. 采用这种方法生产合金钢和超合金（Brooks等，1977）。喷射锻造材料已被证明具有更高的机械性能，比传统的锤锻法更具各向同性。

2.3.12.3 离心喷射沉积

这种方法将金属液滴离心喷射，制备具有轴对称中心孔的产品（Singer 和 Kisakurek，1976）。采用这种方法也可以在严格控制的气氛下制备非常细小的、无偏析的产品。这对于类似钛那样的材料特别适用。现在已有2吨工业生产规模的这类装置用于生产工具钢和合金钢（Rickinson等，1981）。该工艺现被更名为液体动态压实（Ogata等，1986），大概是为了与快速凝固粉末的固体动态压实技术相对应（Morris，1980b）。

2.3.12.4 ALCOA 薄片工艺

在该工艺过程中，气体雾化颗粒撞击在一个旋转鼓轮的冷表面上形成小箔片，并在凝固后脱离鼓面（见图2-13）。这些箔片在后续工序中收集、筛分。其急冷速率取决于熔化颗粒的尺寸和速度，可高达$10^6 K·s^{-1}$。采用该工艺制备的颗粒或薄片尺寸大不相

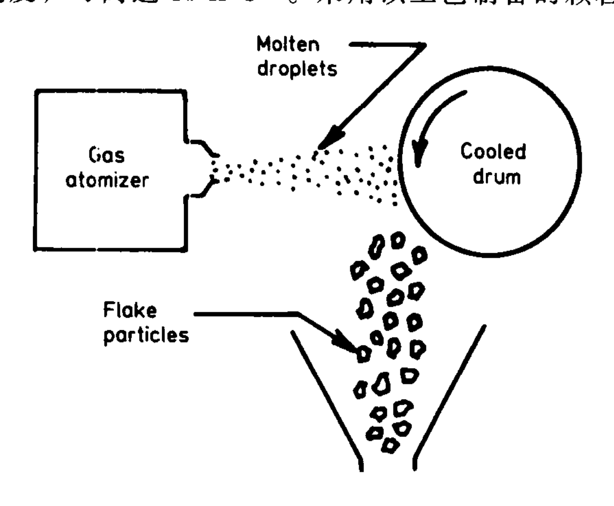



图 2-13 ALCOA 薄片工艺过程的示意图

同，其处理不如球形粉末容易，但冷速比球形颗粒更高，因此可制备宽成分范围的合金。

2.3.12.5　等离子体喷射沉积

非常热的、高离子化的等离子体射流通常用于熔化预合金粉末，并将其喷射到冷基底上（Moss，1968；Moss 和 Schuster，1969；Jackson 等，1981；Apelian 等，1983；Herman，1988）。喷射一次后可沉积上典型厚度为 100μm 的涂层，继续沉积可获得更厚的沉积层。然而，这也存在自退火的可能性。为了将这种效应减小到最低程度，可以采用旋转水冷基底。惰性气体射流同样也有助于将热气流从基底上带走（Cahn，1978）。金属液滴喷射速度可达 $1000m \cdot s^{-1}$，冷却速度大约为 $10^7 K \cdot s^{-1}$。所有快速急冷熔体所能获得的亚稳效应也可用火焰或等离子体喷射法获取（Krishnanand 和 Cahn，1976；Giessen 等，1977；Shingu 等，1979；Miura 等，1982）。此外，氧化物和陶瓷材料也易于用喷射法沉积。在低压环境里可以得到近乎完全致密的微观组织，且其含氧量远低于空气等离子体喷射法（Jackson 等，1981）。这些结果表明，材料的机械性能将会明显改善，但韧性受到限制。

·p.76·

如今等离子体喷射技术遇到了两个主要问题。首先，当基底与沉积层为非相似材料时，它们之间的结合强度不能总是令人满意的。当涂层经历热循环时在涂层/基底界面产生高程度应力集中，此时这个问题就尤其严重。其次，沉积态材料的机械性能由于内应力和显微孔洞的存在而远非理想。

## 2.4　急冷方法

在这类方法中，快速凝固是通过熔体与急冷基底之间的接触传热获得的。这类方法或将熔体射入模具空腔内，或将熔体在锤砧或活塞砧之间锻造成薄片，或将熔体挤压在一个急冷面上，或用旋转盘提取熔体。这些内容将在下文阐述。

### 2.4.1　急冷模法

这种方法靠真空（Groeber 和 Haneman，1937）、重力（Serita 等，1970）或压力加真空的综合作用（Hinesly 和 Morris，1970）将液态金属挤入急冷铜模中的小截面空腔内。图 2-14 是该工艺过程的示意图。在模具入口处熔体由于凝固而不易进入模具。然而，该方法独特的优点是可以获得预定截面的线材（大多数为圆形）。采用圆锥形（或楔形）模具同样也能控制截面变化（进而控制冷却速度）（Falkenhagen 和 Hofmann，1952；Esslinger，1966；Burden 和 Jones，1970a；Ichikawa 等，1971）。在厚度为 0.7mm 处测定的冷却速度为 $10^4 K \cdot s^{-1}$，而在 0.2mm 厚度处冷速为 $10^7 K \cdot s^{-1}$（Armstrong 和 Jomes，1979）。

### 2.4.2　活塞砧技术

在 Duwez 枪技术刚刚完善之后，Salli（1958）（Miroshnichenko 和 Salli，1959）提出了在固定砧和运动活塞之间将熔化液滴挤压成箔片的方法。该方法用石墨坩埚内的手柄和

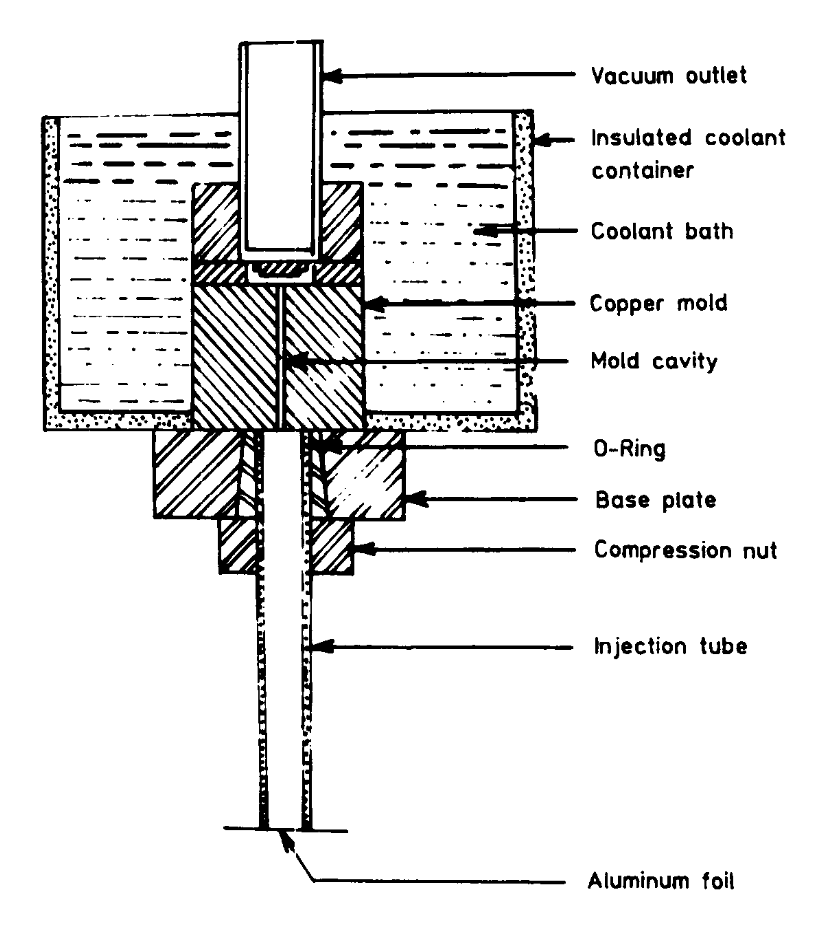



图 2-14 用于快速凝固研究的液态急冷喷射模具的示意图

弹簧装置将熔体移至砧上，在固定砧和快速运动的活塞之间拍击熔体液滴。这项技术的几种改进形式也已经试制成功。

与“枪”技术不同，用活塞砧装置制备的箔片具有均匀的横截面且避免了孔洞，其面积为几平方厘米。这项技术已相当广泛地用于许多科学研究工作。

·p.77·

熔化坩埚采用石墨（有时内嵌陶瓷）或采用熔凝氧化硅制成。合金可用任何一种常规方法熔化——感应加热（Pietrokowsky，1963）、悬浮熔炼（Baker 等，1969）（在研究活性合金时具有消除坩埚不良影响的优点）、电阻加热（Dixmier 和 Guinier，1967；Laine 等，1971）、气体火焰（Pietrokowsky，1963）、电子束（Galasso 和 Vaslett，1966）、等离子体射流（Zboril 和 Posedel，1970）和电弧（Wang，1970；Ohring 和 Haldipur，1971）都已经在该技术中使用。

关闭 r.f. 发生器（在悬浮熔化时）或向熔体容器内充气加压可释放熔滴。下落的液滴遮挡光源与光电管之间的光束时会启动电磁线圈，随即通过一可调的延时电路释放活塞。虽然一般采用电磁线圈释放活塞，但是液压（Pietrokowsky，1963；Dixmier 和 Guinier，1967；Baker 等，1969；Blank，1972）、弹簧（Ohring 和 Haldipur，1971）、摆锤（Wang，1970；Caryll 和 Ward，1967）、电磁（Harbur 等，1969）和磁轭（Cahn 等，1976）等驱动机构也已得到应用。在一些文献中对其它一些改进技术同样也进行了描述（Booth 和 Charles，1966；Beghi 等，1969；Tonejc 和 Bonefacić，1969；Bletry，1970；Williams 和 Jomes，1974）。在某些情况下还可使用两个运动活塞代替静止砧和单活塞机

构。图 2-15 为活塞砧装置的结构示意图。

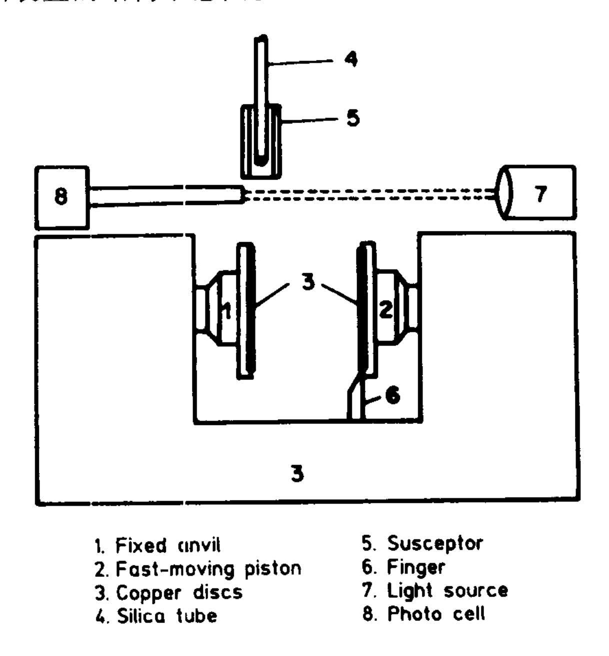



图 2-15 活塞砧装置的示意图

·p.78·

这项技术获得的典型凝固冷速大约为 $10^5K·s^{-1}$。尽管散热冷却在箔片的两个侧面上同时进行（这样冷却速度应更高），但箔片的厚度一般较大（达 300μm），因此实际冷却速度较低。

枪技术的高冷却速度和活塞砧装置制备的箔片的均匀厚度可靠压力开关来同时获得。即在隔膜破裂时同步释放活塞，在活塞砧中捕获从枪中射出的熔融金属液流（Ramachandrarao 等，1970），这样制备的箔片直径为 6—7cm，厚度大约为 100μm（Hanumantha Rao 等，1985）。

活塞砧急冷工艺过程的模型已经建立（Miyazawa 和 Szekely，1979）。该模型考虑了液流扩展的流体流动效应、热量对流和活塞在撞击后的实际运动状态。在描述热流时，考虑了二维瞬时温度场和凝固糊状区的存在。结果表明，活塞速度愈高、急冷箔片与基底间的传热系数愈大，则获得的冷却速度愈快（尽管冷却速度有趋近极限值的趋势）。

### 2.4.3 双辊急冷法

该工艺是将熔体液流在两个反向旋转的导热轧辊之间轧制（Chen 和 Miller，1970；Babic 等，1970a）。熔体液流垂直地下落在两个轧辊的辊隙之间（见图 2-16），可制备厚度约为 10—200μm 的薄片，其急冷速度接近 $10^5K·s^{-1}$。通过精密地控制工艺参数，可制备非常长的薄带。其工艺参数包括轧辊材料、直径、辊隙和转速。

·p.79·

轧辊应足够坚硬，且表面必须按高精度公差加工。轧辊一般用淬硬钢（Chen 和 Miller，1970）、镀铬钢（Babić等，1970b）、铜（Murty 和 Adler，1982）或黄铜制成。两轧辊（直径 5—15cm）在 20—90kg 范围的压力下紧靠在一起，所以薄带容易变形。在辊芯和轮缘之间安装一个硅橡胶减震垫（Lewis 等，1979）或施加弹簧载荷（Murty 和

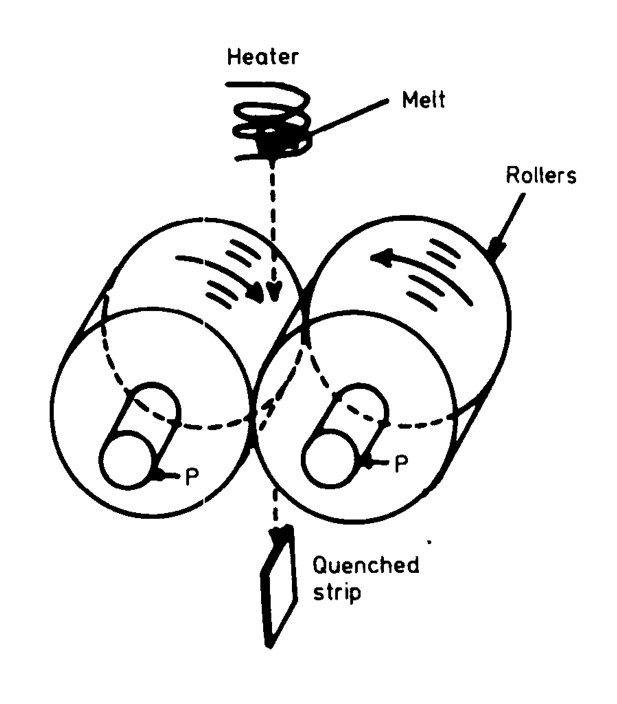



图 2-16 双辊急冷装置的示意图

Adler，1982)，使轧辊在互相接触的情况下转动，这样薄带就不会受到过大的压力，可以将薄带变形减小到最低程度。在连续工作时可用液氮冷却轧辊，其转速可在 100—6000r/min 之间变化。

这种标准装置的改型产品已被报道，它们更适合于生产急冷薄片（Sankaran 和 Grant，1980；Singer 和 Roche，1980；Lakshmikumar 等，1980）或连续长带（Lewis 等，1979；Murty 和 Adler，1982；Fujiwara 等，1982）。该装置用垂直的轧辊旋转轴代替水平轴，可使熔炉残渣（Leontic 等，1978）或过量的液体金属横向扩散，否则它们会在两轧辊之间的辊隙上方堆积。

该技术存在一个严重问题，即熔体与轧辊的接触长度很短。据估测，对于直径 1mm 的射流和直径 80mm 的轧辊，其接触长度仅为 6.3mm，轧辊转速为 6000rpm 时其接触时间约为 0.25ms（Davies，1978）。因为这个缘故，试验样品离开轧辊后可能仍然具有较高温度，且主要靠辐射散热冷却（冷速 $< 10^3 K \cdot s^{-1}$）（Davies 等，1978），这样就失去了快速凝固的优点。尽管早期研究（Chen 和 Miller，1970）认为该技术适用于制备非晶体，但实际上该技术并不易获得非晶相（Davies 等，1978）。然而，大尺寸的非平衡晶体相却容易得到。在两轧辊的出口处增设第三个轧辊（Budaira 和 Suito，1979）或在两辊轮之间增设一条运动的柔性带（Sakata 和 Ishibachi，1982），可以延长熔体与轧辊的接触时间。

尽管该技术可以连续轧制熔体，没有容量限制，但通常只用于轧制少量熔体。Durand 等人（1976）报道了一台双辊急冷装置，其设计生产能力借助浇包可达每炉次 4.5kg。

为了成功地使用双辊急冷装置，必须进行比单辊熔体自旋法更严格的控制。用双辊装置制备的薄片表面破裂看来是个问题。此外，正如熔体自旋法和熔体提取法那样，轧辊的使用寿命也是一个问题。

双辊技术的工艺过程模拟已用于优化工艺参数以获得最佳效果（Miyazawa 和 Szekely，1981；Murty 和 Adler，1982）。模拟结果表明，最重要的工艺参数是（a）辊隙；（b）轧辊角速度；（c）原料的加料速度和（d）材料的物理性能。如果考虑所有工艺参数，那么只存在较窄的工艺参数范围能保证该工艺过程稳定进行。现已证明圆形射流的直径是控制最终箔片产品宽度和厚度的关键参数。此外，为了得到连续的箔片，射流速度与轧辊转速的比值应在 0.5—1.0 之间。

·p.80·

### 2.4.4 熔体自旋法

熔体自旋法是目前制备连续长带最常用的方法。实际上该技术的发展推动了 70 年代以来快速凝固技术的加速发展。各种各样的材料，包括钢、铝、铜、钛基合金和超合金都已经采用这种工艺成功地制成丝带。

熔体自旋工艺的名称来源于它是一种类似生产合成纺织纤维的方法，通过挤压熔融金属制备细小的纤维。熔体自旋法可根据它是否包含一个喷嘴而大致分成两类，其中每一类根据熔融金属液流是否在飞行中凝固或在急冷物上凝固又可进一步分成两种不同工艺。这些工艺在后续章节中将分别称为自由飞行熔体自旋（FFMS）和急冷块熔体自旋（CBMS）（Hubert 等，1973）。

#### 2.4.4.1 自由飞行熔体自旋法

该工艺过程（Pond，1959，1961）由稳定液态金属射流的形成和凝固两阶段组成。一般地，稳定射流由液体从一个喷嘴喷射形成，随后金属在穿过气体或液体急冷介质时凝固。图 2-17（a）用图示方法描述了它的原理。由于液体金属表面张力较高而粘度较低，该工艺过程中的小直径射流将形成液滴，除非在离喷嘴短距离内已经凝固或保持稳定。因此，决定该技术成功使用的关键是确定能够制备连续线材的实验条件，即防止熔体射流在凝固前就破碎成液滴。

一般情况下，产生液体射流的喷嘴呈圆形，其直径约为 50—1250μm。从喷嘴射出熔融金属所需的压力随喷嘴面积减小而增大，再加上使小尺寸喷嘴保持畅通本身存在的困难，使得喷嘴具有最小尺寸极限。喷嘴尺寸上限主要由急冷介质的冷却能力决定。

喷嘴用合适的耐火材料制成，其选材取决于熔化金属的种类。长时间工作要求喷嘴（与坩埚之间）是稳定的（即无反应、无腐蚀）。例如，对于铝及其合金，最佳喷嘴材料是硅含量 $<0.5\%$ 的氧化铝。表 2-2 列出了适用于不同金属和合金的喷嘴材料。

·p.81·

液态金属射流自由流入一个气室内，室内气氛可在射流周围形成非常薄的流动膜，因而防止液流在完全凝固前破碎。利用拔塞或熔体的表面张力防止金属在完全熔化前泄漏。最简单的 FFMS 技术使用环境气氛，它作为最有效的增压流可加速凝固过程。此外，如果室内气体高压超过合金化元素的分解压，就可防止它们蒸发。例如在黄铜熔体自旋工艺中 Zn 的挥发被抑制。气-水雾急冷介质也已经成功地用于铸铁熔体自旋工艺。液体急冷介质（Kavesh，1978）、液氮（Shepelskii 和 Zhilkin，1969）、惰性气体（Mottern 和 Privott，1973）和盐水同样也已用于稳定熔融金属射流及加快其冷却速度。

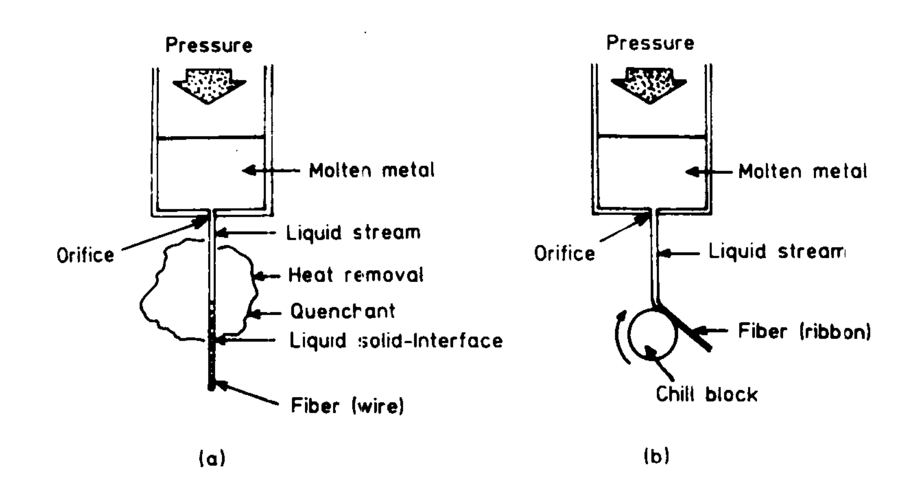



图 2-17 (a) 自由飞行熔体自旋和 (b) 急冷块熔体自旋技术的示意图

对于特定的射流直径，实验和理论分析给出了获得连续射流所需的最小射流速度。液体和喷嘴直径一定时，射流的稳定长度随射流速度增加而增加。一般地，射流从喷嘴射出的速度为 2—10m·s$^{-1}$，每股射流制取纤维的生产率约为 1—10g·s$^{-1}$。采用多喷嘴可提高生产率。喷嘴直径由 50μm 增加到 300μm 时，铝液临界射出速度从 12m·s$^{-1}$减小到 3m·s$^{-1}$。

**表 2-2 熔体自旋法使用的喷嘴材料**

| 金属 | 喷嘴材料 |
|---|---|
| 铝 | 氧化铝 |
| 锡 | 氧化钢，耐热玻璃，石墨 |
| 铅 | 钢，耐热玻璃，石墨，氧化铝 |
| 锌及其合金 | 耐热及维克玻璃，莫来石，氧化铝，SiC |
| 镁 | 工业用纯铁 |
| 灰铁 | 致密氧化铝，蓝宝石 |

在 FFMS 工艺中，液体射流凝固时的温度特性已经被分析过（Ostroumov，1959；Kavesh，1978）。正如所有铸造工艺那样，急冷速度随产品尺寸（本工艺中为直径）的减小而增大。直径为 50μm 的金属射流的典型急冷速度大约为 $10^5$K·s$^{-1}$，当射流直径为 1250μm 时降至 10K·s$^{-1}$。直径为 150μm 的 $Fe_{38}Ni_{39}P_{14}B_6Al_3$ 非晶纤维丝对应于 $10^4$K·s$^{-1}$左右的冷却速度（Kavesh，1974）。Pond 等人对该工艺进行了详细的描述（1976）。

FFMS 工艺既可制备微晶丝，亦可制备非晶丝。微晶丝一般呈竹节状结构，而单个晶粒横跨丝的整个横截面。丝表面在微观上比较粗糙，呈树枝状。

这项技术（有时亦称为熔体挤压法）的主要优势除了明显的简易性以外，还在于它能够生产具有圆截面的连续丝，且几乎可以直接使用。Monsanto 公司已经开发该技术用于生产铁基轮胎帘线。

·p.82·

#### 2.4.4.2 急冷块熔体自旋法（CBMS）

该工艺最初由 Strange 和 Pim（1908）申请专利。其过程是将熔融金属射流喷射到低温运动的散热器上，射流发生变形并凝固。射流与旋转盘撞击形成熔池，其厚度接近射流厚度而长度约为射流的两倍。当凝固开始时，从转轮表面抛射出薄带，如图 2-17（b）所示。在 CBMS 工艺中因喷嘴可安装在距急冷块非常近的位置，所以射流距离可减小至

最小距离，射流的稳定性就不如FFMS工艺那样关键。

在Pond最初研制的装置中（1958），绕垂直轴线旋转的急冷块上有一狭窄的凹槽，可以15—300m·s$^{-1}$的速度生产厚度为1—100$\mu$m的连续长丝。Pond和Maddin（1969）对原设计进行了改进，将熔体通过一细孔喷射到一个快速旋转坩埚的内表面。该喷孔在平行旋转轴的方向作横向快速往返运动，因此可以制备出螺旋状的快速凝固丝线。坩埚施加给熔体的径向加速度导致液流充分扩展，并改善熔体和散热器之间的导热性。在成功地应用这种方法制备适合于机械测试的试样之后（Masumoto和Maddin，1971），日本的Masumoto和他的课题组一直在应用这项技术进行研究工作。采用直径为100mm的坩埚，旋转速度为5000rpm，这样就可以生产20—40$\mu$m厚的薄带，而在10 000r/min的转速下可制备出更薄的带。Boswell和Chadwick（1976）使用直径为380mm的杯，而且整个工艺过程在真空中进行。结果表明真空可将气动干扰减小到最低程度，有利于形成更均匀的薄带。进一步的改进包括将熔体射向绕水平轴旋转的盘或辊轮的圆柱状表面（Liebermann和Graham，1976），这样可以20—40m·s$^{-1}$的速度制备厚度为10—40$\mu$m的Fe-Ni-B非晶带。在另一方面，Chen和Miller（1976）将射流喷向一个绕水平轴旋转的急冷轮的凸状内表面，这样就在薄带上施加了径向加速度，使其与急冷表面之间产生有力接触，但接触时间有限，以保证连续工作。然而，这项工艺也存在问题，即带在凝固时弯曲，其弯曲程度与盘直径和坡面角有关。所有上述不同类型的装置都可获得高达$10^6$K·s$^{-1}$的冷却速度，因而可在许多合金体系中制备非晶相。

最通用的CBMS法是由Bedell研制的（1975）。在该方法中，熔融金属液流冲击在一个旋转盘的外缘，离心力作用以大约50m·s$^{-1}$的速度将带甩出急冷面。在内部用水冷却旋转盘，可使该工艺过程连续进行。已有几位研究者对CBMS工艺进行了详细的描述（Hilzinger和Hock，1981；Jech等，1984；Liebermann，1984a）。以下内容是关于CBMS工艺中几个主要工艺参数的优化方法。

·p.83·

坩埚：选择坩埚材料要考虑它与熔体的化学相容性、耐热性、抗热冲击性、低导热性和低孔隙率（透气性）。

将一蜡芯浸入工业壳型耐火浆料中可以制造坩埚。重复浸浆，使坩埚壁达到要求的厚度。复杂的喷嘴几何形状也可在蜡中制模并在壳型中复制。氧化铝壳型坩埚具有抗热冲击性和低的导热性，并与大多数工程合金相容。壳型坩埚的主要缺点是它不完全致密，因此对加压气体是可穿透的。

在工业上可以得到致密的氧化铝。可用超声波磨削加工法加工出喷嘴形状，可以制造圆形、洁净、棱角锋利的细孔。这些致密氧化铝坩埚是气密的，其使用温度可超出1600℃，其主要缺点是在高速加热时对裂纹敏感。这个问题可以通过感应器从外部加热坩埚或在坩埚外包套以减小热梯度来克服到最低程度。

石英坩埚在温度低于1400℃时是非常实用的。它们具有抗热冲击性和价格低廉的特点，且在购买时已安置好喷嘴。温度局限及其与熔体可能发生反应是石英坩埚的主要缺点。

近年来人们试图急冷活性熔体，如那些以钛、钼、铬和铌为基的合金。Whang和Giessen（1983）（Whang，1984）设计的系统与用于熔体旋转镧基合金（Tutzauer等，

1980）的系统相似。在这个装置中，通常采用的 r.f. 熔炼和石英喷嘴增压喷溅机构被改成用氩弧熔化在水冷铜阳极喷嘴上的合金试样。通过施加的压差（最好超过 0.5bar）将熔体喷射到旋转的急冷块上。为了生产出更多的薄带或箔片，更新型的装置增加了一个自动将匠体粒状合金加入熔化区的机构。Masumoto 等（1980）利用悬浮熔化法在氩气室熔化铬和钛基合金。当熔化结束时，关闭悬浮线圈电流使熔体下落，由于熔化室与转轮所在的工作室存在压差，合金熔体被喷射出来（见图 2-18）。在某些情况下熔融金属的喷射是靠熔化喷嘴上的塞杆式保险丝（通常在 Ti 上加 Mo）来实现的（Rowe 和 Amato，1987）。同样也有其它设计的报道（Ray 和 Clemm，1986）。

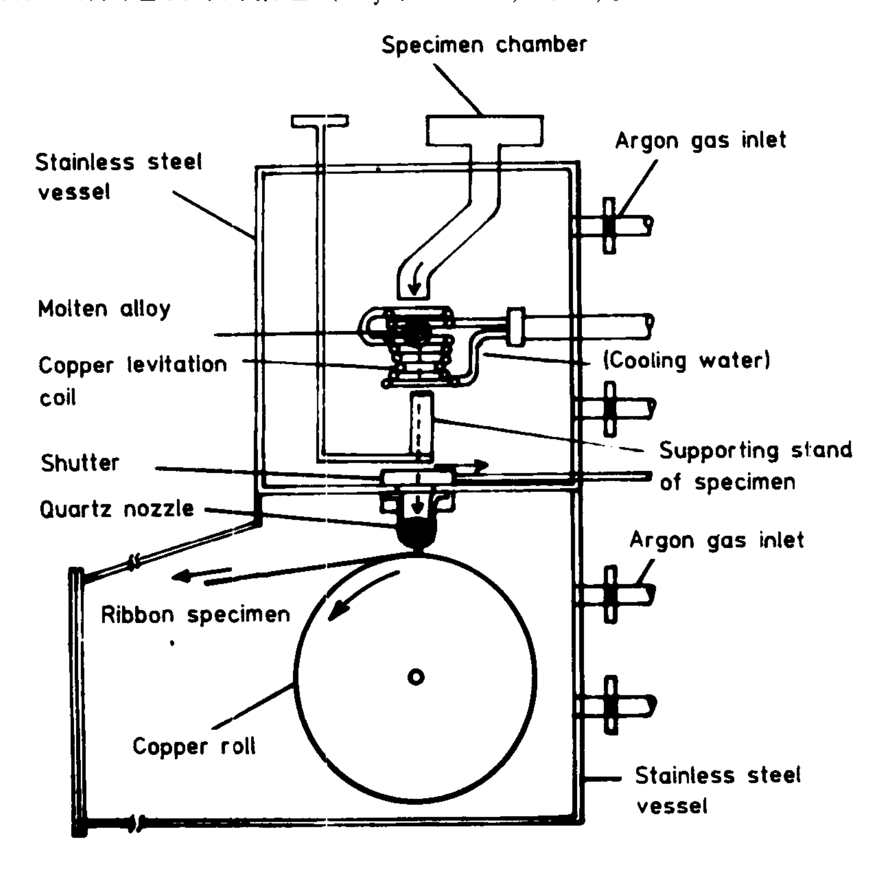



图 2-18　日本 Masumotc 及其研究小组使用的熔体旋转装置的示意图

转轮：熔体旋转法中的转轮可用多种材料制做，而铜是使用最多的一种。主要目标是选择一种可尽快将热量从薄带中散失的转轮材料，同时使熔体湿润该转轮并形成薄带。在长时间工作时（如工业生产）必须冷却转轮。

转轮表面结构和洁净程度都影响产品的质量和形状（Huang 和 Fiedler，1981）。真空浇注薄带与转轮接触的侧面几乎是转轮表面的复型。急冷表面持续的磨损是一个严重的问题，但可以通过每次实验后整修轮面来克服。同样，也可以通过设计浇注装置来延缓转轮的磨损，即以最大程度地减小带状产品面积与急冷面面积之比的方式进行浇注。这可通过采用更大的转轮直径或在操作过程中沿圆柱状急冷轮顶部连续地移动坩埚-喷嘴机构，使磨损的痕迹沿转轮呈螺旋形来实现。这两种措施都对减小转轮表面温度有利。
·p.84·

基底硬度是影响耐磨性的因素之一，因为用时效硬化 Cu-2%Be 合金制做的辊轮即

使比纯铜辊轮使用更长的时间，仍表现出较小的磨损性（Hilzinger 和 Hock，1981）。另外，所有在铜辊上浇注的薄带在其接触面上都有明显的铜痕迹，而在 Cu-Be 辊轮上浇注的薄带则完全没有。至今仍在使用的其它转轮材料有钢（Chen 和 Miller，1970；Hubert 等，1973；Mitera 等，1979；Jech 等，1984）、铬（Narasimhan，1979）和钼（Ray，1979）。

工作室气氛：自旋工艺过程可以在真空、空气、惰性气氛或活泼气体中进行。这取决于原材料的化学和物理性能。易氧化的合金可在真空或惰性气体中浇注。工作室气氛影响薄带的质量，如表面光洁度和边界轮廓清晰程度。许多在真空浇注的合金具有规则、光洁的边缘，且其接触轮的侧面几乎是转轮表面的复型。同样的合金在氦气中浇注就可能具有粗糙的"锯齿"状边缘，而与转轮接触的表面带有凹坑且呈不规则状。在氩气中浇注会使这种情况更为恶化（Jech 等，1984）。

·p.85·

喷射压力：熔体从坩埚喷射是通过气体加压来完成的。虽然通常使用惰性气体，但任何与熔体相容的气体也都可以使用。根据所需的熔体传输速率，一般使用 5—70kPa 的喷射压力。

采用高喷射压力可提高润湿性，因而促进熔体熔池与旋转基底之间的热传导（Huang，1982）。

轮速：增加轮速可形成更薄的带材。例如：将 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 合金浇注在直径 250mm、以 $26.6m\cdot s^{-1}$ 速度旋转的铜轮上可制备 37μm 厚的薄带，而当转速为 $46.5m\cdot s^{-1}$ 时薄带厚度只有 22μm（Liebermann，1980a）。

凝固中的材料在急冷块上的接触时间对非晶金属带的制备起着决定性的作用。如果金属带过早脱离轮盘，在固态二次冷却时可能会发生晶化和相分解。使用一个与主熔体旋转盘相接触的弹簧加载辅助盘，精密地增加带轮接触时间，就可以避免这个问题（Bedell，1975）。

虽然也已经使用过更小的间隙（约 0.35mm），但是喷嘴端部与转轮表面之间的距离一般为 3mm 左右。最佳熔体射流喷射方向是在射流冲击轮面处与法线成 6—15°夹角的方向。

从经验和理论上对 CBMS 工艺都已进行过模型化研究工作（Kavesh，1987；Pavuna，1981；Huang，1982；Katgermann 和 Van den Brink，1982；Takeshita 和 Shingu，1983，1986），建立了薄带几何尺寸与熔体喷射压力、温度、流率、轮速、气氛等参数的经验关系式。

在文献资料描述的所有模型中，都假设通过熔体与急冷面之间的动量和热量传输形成薄带。两种极限情况和一种中间情况分别是：(a) 热量传输控制；(b) 动量传输控制；(c) 热量和动量传输的综合控制。此外，液体熔池被设想成由一"边界层"区域（在该区域急冷面的热量和动量影响强烈）和一外层区域构成。在外层区急冷面的那些影响不大。

如果热量传输远快于动量传输，在靠近急冷面处就会形成一固态边界层，并发展到熔体熔池中形成薄带。在这种情况下，"凝结层"中的材料将以与急冷面相同的速度运动。速度的突变仅仅在凝固层之外发生；突变区的宽度取决于合金的粘度-温度特性。

在最外层区域，熔体将冷却而动量传输很小（见 Kavesh 的图 3，1978）。

另一方面，如果急冷面的动量传输远快于热量传输，液体边界层将被运动基底从熔池中拖拽出去，并在下游中凝固。在这种情况下，沿熔池深度方向的速度梯度是连续的。

·p.86·

根据熔体的传输特性可判定哪种极限情况可能存在。尽管直到现在仍认为热量传输机制是重要的，但因为液体金属的 Prandtl 数小（这意味着与动量边界层厚度相比，热量边界层厚度更大），现在已肯定综合的热量-动量传输模型可以更合理地解释实验观察结果。虽然这些近似模型可以成功地解释实验结果，薄带形成工艺复杂的本质和影响因素仍然有待于用一个物理统一模型来描述。

这项工艺获得的凝固冷速一般为 $10^6K·s^{-1}$左右（Shingu 和 Ozaki，1975；Davies 和 Lewis，1976），薄带仅为几毫米宽。Pavuna（1981，1982）提出了制备优质薄带的一些方法。

通过改进 CBMS 法，可制备螺旋状非晶合金带（Liebermann，1981）、复合材料和多层沉积体（Tenwick 和 Davies，1984；Soderhjelm 和 Mandal，1985；Liebermann，1985）。

#### 2.4.4.3 离心熔体自旋法

上述急冷块熔体旋转技术中所有工艺参数都存在一些问题。其中包括：（i）转轮与熔体之间短暂的接触时间导致传热不足；（ii）由于形成空气边界层，液态金属对浇注轮缘的润湿受到限制（Baram，1988a）；（iii）在基底高速运动时产生“严重粘结”（Liebermann，1984b）。虽然这些问题可以通过增加喷射压力克服（Huang，1982），但这会导致薄带厚度增加（Kavesh，1978；Liebermann，1981），并因此降低冷却速度。为此，现在发展出离心熔体自旋法并总结了它的优点和局限性（Baram，1990）。

在该技术中（Rosen 等，1986a，1987），旋转盘支撑着旋转坩埚，熔体靠离心力通过坩埚壁上的一个喷孔从坩埚中喷射出来，冲击到与支撑坩埚的轮盘反向旋转的铜轮（作为冷却基底）轮缘的内表面。旋转盘和铜轮的转速均可调整，同时坩埚喷孔直径和它与轮缘之间的距离也可调整。与传统的 CBMS 法相比，离心熔体旋转法采用更高的金属喷射压力（高达 280kPa）和更高的提取速度（高达 $95m·s^{-1}$）（Rosen 等，1986b）。参数优化法（Rosen 等，1986a）和数学模型研究（Baram，1988b，1990）表明这项新技术制备的薄带以 $10^8K·s^{-1}$的冷速凝固。与传统的熔体旋转法相比，薄带的形状尺寸更均匀，润湿性更好。

#### 2.4.4.4 平面流铸造法

·p.87·

采用急冷块熔体自旋（CBMS）法制备的连续带状产品已获得广泛应用。然而，由于采用圆形喷嘴生产的薄带宽度比射流直径大不了多少，因此其宽度增加的幅度有限。所以，用 CBMS 工艺制备的薄带宽度局限在几毫米（典型值约为 5mm）以内。为了制备更宽的具有均匀横截面的薄带，要求熔体熔池呈矩形，而这不能靠柱状射流产生（Anthony 和 Cline，1978，1979）。此外，由于金属熔体的低粘度和高表面张力，矩形射流以

复杂的方式快速变形（Cline 和 Anthony，1979），薄带形状不均匀。现在这个问题已被 Narasimhan（1979）解决，他发明了平面流铸造（PFC）工艺。在该工艺过程中（如图 2-19 所示），熔融金属从一个非常接近旋转急冷基底（约 0.5mm）的槽形喷嘴中流出。熔体熔池被喷嘴和基底约束成稳定的矩形。流动基本上靠压力控制，但它也取决于基底表面速度、喷嘴宽度（平行于薄带运动方向）和喷嘴与基底之间的缝隙。

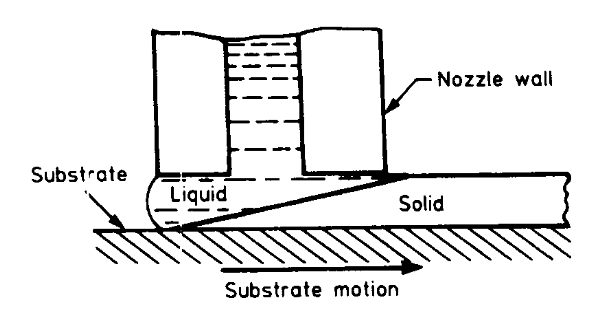



图 2-19 平面流铸造工艺的示意图

PFC 工艺的一个重要特征是它在本质上是可测量的。据报道用这种工艺已经生产了宽达 300mm 的薄带（Heineman，1985），该工艺也可在惰性气氛或真空条件下使用。

薄带以 900—1800m·min$^{-1}$的速度抛离辊轮，因此如何将其卷成带圈成了问题。现在设计了一个系统（Narasimhan 等，1981），在浇注开始后的几秒钟内就可以在缠绕机上收集薄带。

PFC 工艺有一些明显优于 CBMS 工艺的特点。首先，喷嘴更靠近基底，提高了急冷速度的均匀性；其次，熔体熔池稳定，受扰动小。带厚度在 20—100μm 范围内变化，冷却速度约为 $10^6$K·s$^{-1}$。然而，必须注意保持固定的喷嘴与基底之间的缝隙，因为它显著影响薄带的形状尺寸、光洁度和急冷速率。

对基本的 PFC 工艺的一些改进已取得成效。例如，在制备具有齿状或其它几何形状的宽带时，无需在模具上冲齿。往轮上浇注一个低导热性的模样，使其上的薄带变脆且易于从其它非常坚韧的非脆性带上分离，这样就可以形成齿带（Luborsky 等，1983）。另一种新型工艺是制备螺旋带而非直带（Liebermann，1981）。将直带缠绕成带圈时会产生弯曲引力，从而引起性能损失；而螺旋薄带可以缠绕，不会对性能产生那种不利影响。将螺旋带技术与齿带制备技术结合起来，可以直接用浇注薄带（无需冲孔）制造电机定子。

Gutierrez 和 Szekely（1986）利用一个基于润滑理论、毛细管流体力学和凝固传热学的模型分析了 PFC 工艺。该模型认为 PFC 工艺最重要的参数是（a）熔体流率；（b）轮速；（c）急冷带/基底界面的机械和热接触状态；（d）系统的几何形状；（e）材料性能。结果表明 PFC 工艺令人满意的使用性能取决于弯曲液面的毛细作用与熔池凝固之间的平衡。

·p.88·

应当注意，由于坩埚对熔体的约束，气体边界层对转轮上熔体的扰动（Huang 和 Fiedler，1981）和轮表面粗糙度显著减小。计算表明是动量边界层而非热量边界层控制着薄带的形状尺寸（Vincent 等，1982）。

### 2.4.5 水自旋法（INROWASP）

该方法是熔体旋转技术的变形。它不是将液流喷射到旋转圆筒的内表面，而是将熔体液流射进旋转水中。在该工艺中（Ohnaka，1985；Masumoto 等，1981；Ohnaka 等，1985），熔融金属射流通过一石英喷嘴（直径 80—200$\mu$m）射入液体冷却层（通常是水），该冷却层依靠离心力的作用在直径为 400—600mm 的旋转滚筒的为表面形成。冷却介质和熔体射流的速度分别用旋转滚筒和喷射气体压力控制。该工艺与前文描述的快速自旋杯制粉工艺相似（参见 2.3.4.5 节）。通过确保射流在受扰动之前凝固，可以制备线材。

喷嘴端部与冷却介质表面的距离、喷射角度、冷却介质层的深度和冷却介质温度是重要的工艺参数，需根据实验合金类型加以控制和改变。

该技术的产物是具有圆截面的连续丝线。这些线中的枝晶组织经常沿线的方向生长，而不像在熔体旋转薄带中趋向在与浇注方向垂直的方向生长。据报道该工艺获得的冷却速度约为 $10^5$K·s$^{-1}$（Ohnaka 等，1985）。许多铁基和非铁合金已经用这种技术制备出非晶或微晶线。

这项工艺具有可制备那些用传统方法难于制备的合金的优点。许多日本研究小组已经系统地阐述了用这种工艺制备的线材的微观组织、机械性能和磁学性能的特点。

### 2.4.6 Taylor 制线法

该技术可用于制备具有均匀横截面的细线（Taylor，1924）。在这个工艺过程中，熔化玻璃管中的金属棒，玻璃由于与熔化金属接触而软化，因而可以抽拉，在金属的凝固过程中充当一连续的模具坩埚，可保证线的规则形状和直径（见图 2-20）。该技术制备的复合产品由玻璃包套及其中的金属线组成，在转速为 5m·s$^{-1}$的滚筒上收集。这项技术的一个关键是包套材料对熔融金属应具有足够的化学稳定性，同时其软化温度应与金属熔点一致。此外，必须用比较简单的方法去除包套，这可能会进一步限制玻璃材料的选择。

·p.89·

图 2-20 Taylor 制线工艺的示意图

该工艺过程的冷却主要靠对流散热进行，直径为 50—2$\mu$m 的线材冷速在 $10^4$—$10^6$K·s$^{-1}$范围（Bunge，1976）。用这种方法已经制备了多种金属纤维（包括钢、铜和贵金属），同时也包括低熔点金属（Manfre 等，1974；Bunge，1976；Pardoe 等，1978）。Donald 对这种工艺制备的“显微线”的生产、性能和应用情况进行了综述（1987），

Goto 及其合作者用这项技术的一种改型制备了多种合金。该技术中的一个主要问题

是合金材料被玻璃包套污染。这个问题可以通过选择与合金材料在化学、粘度和熔点皆相匹配的玻璃来解决。Goto 等人对多种微晶和非晶合金（铜、钢、不锈钢、铁、银、金和银-铜合金、Pd-Si 合金、Fe-P-C-B 合金）的微观组织、机械性能和超导性能进行了测试和评价（Goto 等，1974，1977）。

### 2.4.7 熔体提取法

如前所述，熔体旋转法可以连续生产纤维和薄带。然而，材料的相容性问题（即熔体与坩埚、喷嘴或液流稳定包套之间的相容性）随着熔体温度和活性的增加而变得更为严重。熔体提取法克服了其中一些问题（Pond，1959；Pond 等，1976；Maringer 和 Mobley，1974，1978a，b；Maringer 等，1976；Collings 等，1978；Robertson 等，1978）。

熔体提取法与熔体旋转法的明显区别在于它没有喷嘴和液体射流。它是一种用具有合适形状的旋转热提取盘外缘与熔融金属接触的工艺。金属在接触面上凝固并粘附在盘上停留短时间（在毫秒数量级），然后自然脱离甩出，形成丝线或纤维。这种工艺有几种不同形式。例如，如果熔体装在坩埚内如图 2-21（a）所示，该工艺就称为坩埚熔体提取法（CME）；另一方面，如果去除坩埚，靠熔化棒料端部来制取熔融悬滴，如图 2-21（b）所示，这种方法就称为悬滴熔体提取法（PDME）。

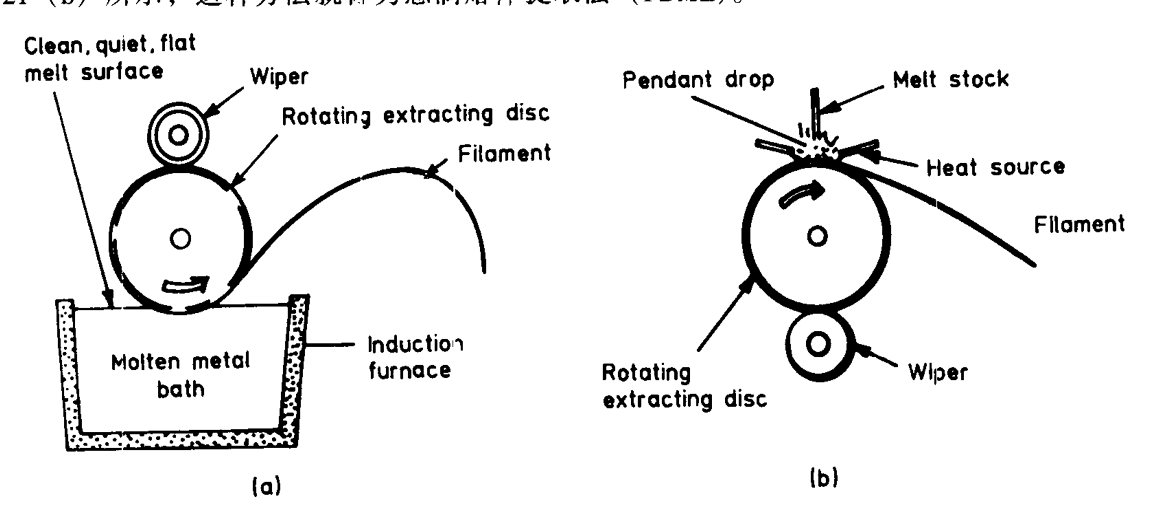



图 2-21 （a）坩埚熔体提取法和（b）悬滴熔体提取法的基本原理示意图

#### 2.4.7.1 坩埚熔体提取法（CME）

·p.90·

坩埚熔体提取法是一种用旋转热提取盘的外缘与熔融金属表面接触的工艺［图 2-21（a）］。这个旋转盘通常采用水冷，且旋转轴垂直于盘面并平行于熔体表面。熔体表面或通过降低盘，或通过升高坩埚与转盘接触。当转盘的周缘穿过熔融金属时，金属在盘上凝固并粘附。凝固的金属从熔体中提取出来，仍然粘在转盘周缘上并继续冷却。由于散热和离心力的作用，金属在经过短暂的滞留时间后以纤维丝的形式自发地从盘上甩出。

由具有高表面张力的材料（如钢）制备的纤维和颗粒粗大，而由低表面张力的合金（如铅合金）制备的纤维或颗粒则更为细小。经测定，不锈钢的凝固冷速大约为 $5\times10^4 K\cdot s^{-1}$。

该工艺的重要参数是（a）熔化系统；（b）转盘驱动机构；（c）转盘几何形状和性能；（d）加料系统；（e）熔体的表面化学性质。

直径约20cm的盘在可控的速度范围（200—2000r/min）内平稳旋转，这样可以1.5—15m·s$^{-1}$的速度生产纤维丝。转盘必须用水冷却，以便从凝固的纤维丝中散发热量，同时也散发熔池辐射热。

转盘具有楔形边缘，其楔形角为90°，且通常稍微圆整轮盘边缘。若熔体与盘之间的接触面积相同，则提高转速可减少凝固时间，因而需限制产品的厚度。减小转盘浸入熔体的深度将导致更小或更圆产品的形成。

制作盘的材料包括铝、铜、黄铜、各种钢、镍和钼。铜由于其高导热性、易于加工、耐用性和相对便宜而成为最常用的材料。

纤维丝的形状可通过盘的几何形状和盘速、浸入深度等提取参数控制。通过简单地调整转盘边缘的形状，可以制备带状或具有C-，D-和L-形横截面的纤维。在盘周缘上按一定间距设置合适的凹槽，可以获得任意长的纤维。

熔融金属液应具有清洁、稳定的表面，使快速凝固工艺过程稳定并获得均匀一致的产品尺寸。必须用轮刷清除盘周缘上的金属碎屑。

·p.91·

### 2.4.7.2 悬滴熔体提取法（PDME）

除向转盘周缘供给熔融金属的方法不同外，悬滴熔体提取法与CME法非常相似。在该过程中，直径为6—25mm的棒料端部被熔化形成悬滴，如图2-21（b）所示。当液滴接触散热盘周缘时，它以与CME法相同的方式形成纤维丝。一旦开始生产纤维丝，可调整加热密度和加料速度以稳定连续的浇注过程。在系统中加设圆盘传送带（Stewart等，1974），可将纤维丝收集成连续的线圈。类似CME法，在盘上开槽，可制备U形纤维。这种纤维的长度与直径之比（$L/D$）可以是任意的，这就是所谓的$L/D$粉末。如果$L/D$为10:1或更小，颗粒自由流动，可当作粉末处理。

PDME最大的优势是取消了坩埚，因而可以毫无困难地生产高熔点和高活性材料纤维。此外，经预合金化或混合的未烧结粉末压实块，也可当作原料使用。多种金属和合金包括Ti合金和超合金已经用这种方法生产纤维。其有效直径在15—1500$\mu$m范围内变化。

熔体提取工艺的急冷速度强烈地依赖于纤维厚度。有效直径为300$\mu$m的钢纤维的急冷速度是$10^2$—$10^3$K·s$^{-1}$，而有效直径低于25$\mu$m的纤维的急冷速度可超过$10^6$K·s$^{-1}$（Maringer和Mobley，1979）（有效直径是指与不规则形状纤维横截面积相等的圆的直径）。

PDME法的主要缺点是它不适用于生产大块材料，因为该工艺主要由表面张力控制的平衡态液滴尺寸决定。

虽然CME和PDME法同样具有生产多种金属、合金纤维和丝线的能力，但它们之间仍存在一些明显差异。CME法可制备更大截面的材料，因为熔体供应充足，可对熔体和盘表面的接触面积进行相当有效的控制。CME法也可采用多轮缘方式，因为采用更大的坩埚可以容易地扩大熔体表面。

另一方面，PDME 法则易于生产细小的纤维，适合于真空或惰性气体系统，且非常适用于生产小批量、无合适坩埚的活性材料。然而，对液固相区域较大或液相混合性差的合金，制取合适的液滴就非常困难。同时，维持具有特别高导热性的材料（如银或铜）的悬滴也很困难。

各种工艺参数和产品尺寸之间的内在关系可以通过理论分析来进行预测和评价（Maringer 和 Mobley，1978b）。

Maringer 等（1978）用 PDME 法制备了 L/D 型 Ti-6Al-4V 粉末，并将这些粉末进行真空热压或热等静压，制备出具有合格机械性能的优质锭坯。这样，熔体提取 U 形纤维可作为目前使用的金属或合金粉末的另一种替代产品。

·p.92·

CME 法已用于工业生产。每年有数百吨的 CME 低碳钢和不锈钢用于耐火材料和混凝土的加固。

### 2.4.8 熔体拖拉法

熔体拖拉法的名称来源于它的主要特点，即熔融金属从一喷嘴中被拖拉到一个水冷的旋转圆筒上（如图 2-22 所示）。该方法将液态金属从一狭槽喷嘴压出，与一旋转基底的周缘接触。液态金属的弯曲液面与旋转圆筒接触后部分凝固，转筒迅速将凝固的金属拖拉出来，形成连续的线或薄带（King，1967；Hubert 等，1973）。凝固结束后，最终产品在绕过大约圆周三分之一处从筒上脱离，然后盘绕。

这种方法有几点超过传统连续铸造法的技术优势。该法既不要求经加工、润滑或往复运动的模具，也不要求任何复杂的辊轮导向系统用来抽拉铸造产品。

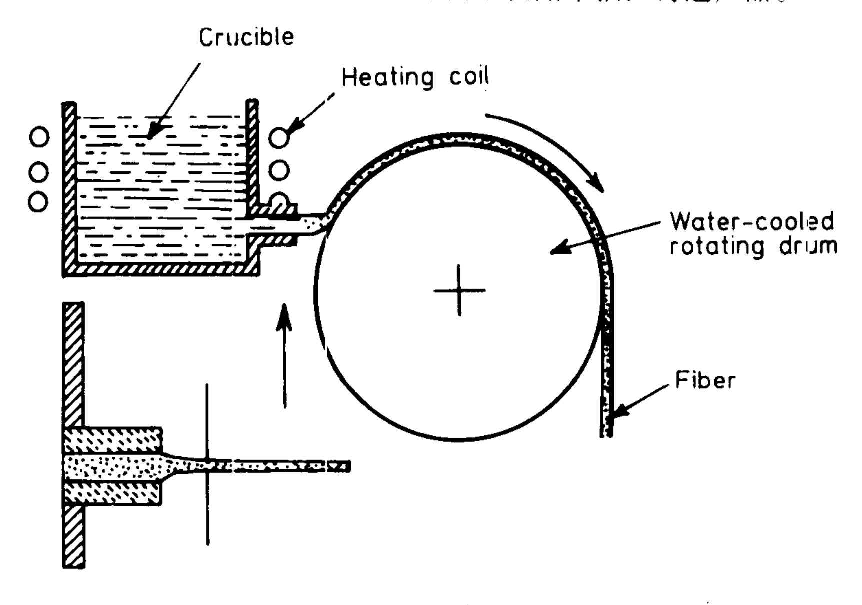



图 2-22 熔体拖拉法的示意图

产品的宽度等于狭槽宽度，可制备宽度超过 25cm 的薄带。在这个意义上，该方法与 PFC 法相似。然而，后者的产品厚度较小。熔体拖拉产品厚度可从 25$\mu$m 变化到 1000$\mu$m，箔片冷却速度从 $10^6$K·s$^{-1}$变化到 $10^3$K·s$^{-1}$。PFC 法和熔体拖拉法另一个重要区别是：在 PFC 法中熔体是靠压力从喷嘴喷出，而在熔体拖拉法中仅靠重力。

该方法制备的线或带的尺寸实质上取决于（a）圆筒的圆周速度，（b）熔融金属的粘度和（c）熔融金属相对于转筒的表面张力，同时也依赖于保护性气氛的特性和熔融金属的过热度。



该方法已用于生产铝、钢、磁铁、焊料和其它合金。这是一项简单、低成本的技术，特别适合小批量生产的要求。

### 2.4.9 熔体溢流法

在此方法中，熔化的材料通过熔炉侧壁的唇部流到一个旋转的水冷轮上。如同在平面流铸造和熔体拖拉法中流孔那样，熔体在上表面不受限制。图 2-23（a）画出了这项技术的示意图。剪切区特性［图 2-23（b）中的阴影区］由熔体性质（粘度、表面张力）和轮速决定。材料的脱离速度主要由熔体流速控制，这通常靠改变溢流唇后坩埚内的液态金属的位置来调整。

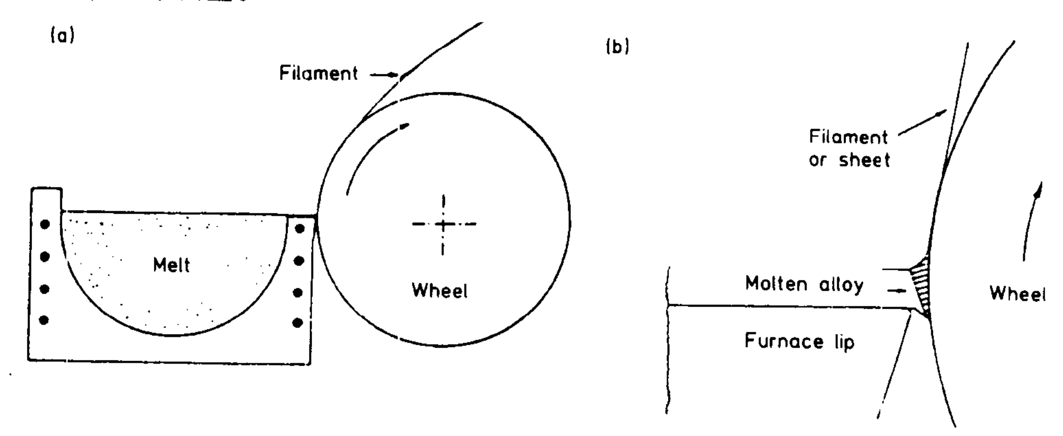



图 2-23 （a）熔体溢流技术的示意图；（b）溢流唇-轮接触点处剪切区中熔池形状和特性

在轮上不同位置刻槽，可以制备具有不同长度的细小纤维。用熔体溢流工艺制备的纤维容易得到变化的横截面，且被描述成扇形。这样就形成一扁平散热面，再加上纤维在轮上的拖拉时间较长，因而可获得大于 $10^6 K \cdot s^{-1}$ 的冷却速度。所有纤维厚度在 20—25$\mu$m 之间，该工艺的细节可在有关文献中查到（Gaspar 等，1986；Boulby 和 Wood，1986；Wood 和 Boulby，1986）。



### 2.4.10 快速凝固技术的比较

表 2-3 列出了各种快速凝固技术及其产品参数（Savage 和 Froes，1984）。

表 2-3 快速凝固技术和产品参数

| 技术 | 产品类型 | 典型尺寸（$\mu$m） | 典型冷速（$K \cdot s^{-1}$） | 备注 |
|---|---|---|---|---|
| 气体雾化 | 光洁、球形粉末 | 直径 50—150 | $10^2$—$10^3$ | 使用惰性气体（氮气、氩气）防氧化 |
| 水雾化 | 粗糙、不规则粉末 | 直径 75—200 | $10^2$—$10^4$ | 吨级生产规模 |

续表

| 技术 | 产品类型 | 典型尺寸 (μm) | 典型冷速 ($K \cdot s^{-1}$) | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 超声气体雾化 | 光洁、球形粉末 | 直径 10—50 | 高达 $10^6$ | 尺寸分布范围窄，高效率 |
| 离心雾化 | 光洁、球形粉末 | 直径 25—80 | $10^5$ | 低含氧量，粉末清洁 |
| 电子束急冷法 | 伸长的薄片 | 厚度 40—100 | $10^4$—$10^7$ | 用于活性金属 |
| 旋转电极法 | 光洁、球形粉末 | 直径 125—200 | $10^2$ | 低冷却速度，低污染 |
| 快速自旋杯法 | 形状多样，从球形到不规则 | 直径可能小于 50 | $10^4$—$10^6$ | 尺寸分布范围窄 |
| 穿孔旋转杯法 | 针状颗粒 | 长 1000—5000 直径 1000 | $10^1$ | 非常经济 |
| 可溶气体雾化法 | 球形粉末 | 直径 20—100 | $10^1$—$10^2$ | 非常清洁、无卫星颗粒的粉末 |
| 电流体力学雾化法 | 粉末、片或涂层 | 直径 0.01—100 | $10^7$ | 粉末尺寸控制极好 |
| 电火花侵蚀法 | 球形或不规则 | 直径 0.5—30 | $10^5$—$10^6$ | 粉末尺寸几乎不能控制 |
| 双辊雾化法 | 形状多样，从球形到不规则 | 厚 200 | $10^5$—$10^6$ | 经济 |
| “枪”技术 | 箔片 | 厚 0.1—10 | $10^6$—$10^8$ | 应用广泛 |
| 喷射沉积 | 厚沉积体 | 厚度大于 1mm | $10^3$—$10^6$ | 制备厚截面产品的快捷途径 |
| 等离子体喷射沉积 | 沉积体粘合结实 | 厚度大于 1mm | 小于 $10^7$ | 具有制备近终形产品的潜力 |
| 急冷法 | 楔形或筒状 | 厚度 200—1000 | $10^4$ | 应用广泛 |
| 活塞砧技术 | 急冷片 | 直径 50mm，厚度 5—300 | $10^4$—$10^6$ | 广泛应用的实验室技术 |
| 自由飞行熔体旋转法 | 圆截面细丝 | 直径 100—200 丝线 | $10^2$—$10^4$ | 应用范围局限 |
| 急冷块熔体自旋法 | 方截面带 | 厚度 10—100 宽度可达 3mm | $10^5$—$10^7$ | 应用极为广泛 |
| 平面流铸造法熔体拖拉法 | 方形宽带 | 厚度 20—100 宽度达 300mm | $10^2$—$10^6$ | 应用广泛 |
| 水自旋法 | 圆截面丝线 | 直径 60—200 | $10^5$—$10^6$ | 应用广泛 |
| Taylor 制线法 | 圆截面丝线 | 直径 20—100 | $10^3$—$10^6$ | 熔体很可能被污染 |
| 坩埚熔体提取/悬滴熔体提取法 | 纤维丝 | 厚度 20—100 | $10^5$—$10^6$ | 可用于活性金属 |
| 熔体溢流法 | 扇形纤维 | 厚度 20—25 | 大于 $10^6$ | 应用广泛 |

## 2.5 激光表面处理

在上述章节中阐述的所有技术都是在合金快速凝固之前使金属完全熔化。另外还有一种方法是局部熔化大块材料的表面（深度变化范围在10—1000$\mu$m之间），然后将其快速凝固并冷却（Breinan和Kear，1976；Breinan等，1976）。该工艺也被称作自急冷、激光退火、激光上釉和表面上釉等。然而，为了避免与其它冶金中相似的术语混淆，Cahn（1983）提出了激光表面处理这个术语（同样参见第3章）。

·p.95·

激光表面处理工艺是在短时间（$10^{-5}$s）内将超高密度能量（约为$10^6 W \cdot cm^{-2}$）集中在合金表面的一个小区域上，其直径一般为0.1—1.0mm。虽然激光已经得到非常广泛的应用，但也可以使用电子束取得类似的结果（Kadalbal等，1980；Lewis等，1980；Tucker和Ayers，1980）。

目前使用两种不同类型的激光——脉冲红宝石，钕玻璃或其它固态激光和连续波（CW）-气体（$CO_2$）激光。前者用于固定方式，而后者用于快速扫描与激光束垂直的合金表面。如果这种扫描方式与激光束缓慢的横向平移相结合，那么在整个材料表面上都能够覆盖上连续的熔化金属带（Breinan和Kear，1978）。熔化层在热源移开或关闭后立即凝固。因为液态层与基体材料之间导热良好，这些工艺的冷却速度可达$10^6$—$10^8 K \cdot s^{-1}$（Tuli等，1978；Strutt等，1980；Kear等，1981）。

关于激光表面处理的早期研究主要涉及亚稳相的产生，如固溶极限的扩大（Elliott等，1973）和亚稳晶相的形成（Laridjani等，1972）。激光也可以用在玻璃体易形成体系中制备准晶相（Schaefer等，1986）和非晶相（Sepold和Becker，1986；Lin和Spaepen，1986）。然而，可能存在两种效应妨碍许多体系中玻璃相的形成。首先，与熔体接触的基体晶粒材料可作为晶体相的形核质点，晶体相快速生长以致破坏非晶层；其次，当使大块表面玻璃化并产生搭接时，在热影响区域会发生非晶材料的重结晶（Sepold和Becker，1986）。熔体的快速凝固与激光表面处理的一个重要区别是：在金属-准金属体系，甚至在准金属浓度低到5at%时，激光表面处理工艺仍可以制备非晶相（Lin和Spaepen，1983）。

激光表面熔化的实际应用（Steen，1985）包括：

（a）表面重熔，即重新组成、均匀化或细化表面，在表面获得特殊的性能；

（b）表面合金化，即将预覆或注入的合金化元素溶入表面（Draper和Poate，1985）；

（c）颗粒注入，即将不被重熔的弥散第二相混入表面重熔区（Ayers等，1980；Cooper和Ayers，1985）；

（d）表面包覆，即将金属或合金在基体材料上熔化，而它们被基体材料稀释的程度最低（Powell和Steen，1982）；

（e）激光表面技术，即将多种非晶材料结合在一起制备厚带（Sepold和Becker，1986）。

·p.96·

总厚度低于1$\mu$m的表面成分调整层被重熔并快速凝固，可得到非常高的冷却速度

$10^{10}$—$10^{13}K \cdot s^{-1}$（von Allmen 等，1984），结果使非晶相在比一般快速凝固工艺中宽得多的成分范围内形成（Liu 和 Spaepen，1983；von Allmen，1983；Von Allmen 等，1984）。

激光表面处理领域的研究主要由于两方面原因得到迅速发展，即（i）它只需要很薄一层贵重合金化元素用于激光表面处理，（ii）它提供了一种大块材料的加工方法，而这在通常的快速凝固技术中是不可能的。

激光表面处理提高了材料的抗疲劳、耐腐蚀和磨损性能。该工艺也可用于在低成本基体材料上涂覆一层较贵重的、更硬的或更耐腐蚀的表面。电子束熔化和凝固技术已用于研究固溶度扩大后的凝固组织和状态的基本规律（Bendersky 和 Boettinger，1981；Boettinger 等，1984）及准晶相的形成（Schaefer 等，1986）（在本书中由 B.L. Mordike 阐述的关于激光表面改性的章节是本章内容的延续，可供读者参考）。

## 2.6 快速凝固中的冷却速度

在凝固前、凝固中和凝固后，金属熔体的冷却速度原则上是可以计算的，也可以实验测定。有关这些冷却速度的认识首先可帮助我们评价不同急冷技术的相对效果。了解影响冷却速度的因素有助于优化工艺条件，获得最大可能的冷却速度。此外，冷却速度的数量级和变化可以解释快速凝固合金的微观组织结构。所以，在实验室或工业生产中对快速凝固工艺的冷却速度进行估计、测量和计算并不令人惊奇。

在大多数快速凝固工艺中，产品尺寸一般$\leqslant 100\mu m$，相应的冷却速度$\geqslant 10^5 K \cdot s^{-1}$。因此，凝固和冷却在几微秒中就完成了。在这样短的时间内对温度变化进行实际记录自然存在很多困难。尽管如此，人们仍然进行了一些测量工作。在另一方面，凝固产品的微观组织特征（如二次枝晶间距或共晶片间距）可用于估算凝固初期的冷却速度。但是，当快速凝固产品在本质上处于玻璃态时，这种近似估算是行不通的。

在非平衡冷却条件下，许多固溶体合金以枝晶方式凝固。可以在冷却速度（$\dot{T}$）和初生或二次枝晶臂间距之间推导关系式。然而，由于初生枝晶在熔体中非常无规则地到处形核，初生枝晶臂间距既不均匀，也不适合于估算 $\dot{T}$。但是，一旦初生枝晶形成，二次枝晶间距由凝固条件确定。因此，二次枝晶臂间距可以非常方便地、并已经广泛地用于测量 $\dot{T}$。

·p.97·

在低冷却速度下，二次枝晶臂间距 $\lambda$ 与 $\dot{T}$ 存在以下关系：

$$\lambda = K\dot{T}^{-n} \tag{2-2}$$

式中 $K$ 和 $n$ 为材料的常数。$n$ 值约为 1/3。$\lambda$ 与高达 $3 \times 10^4 K \cdot s^{-1}$的 $\dot{T}$ 的关系曲线首先是由 Dean 和 Spear（1966）提出的。通过测量快速凝固合金中的冷却速度，该曲线可延伸到更高的 $\dot{T}$ 值范围（Matyja 等，1968）。从此，这种方法经常用于测量和衡量冷却速度（Suryanarayana 和 Anantharaman，1970；Mehrabian，1978；Duflos 和 Stohr，1982）。例如，采用“枪”技术急冷 Al-Ge 合金熔体时，测量的冷却速度为 $2 \times 10^6 K \cdot s^{-1}$，而当熔体滴落在一铜板基底时冷却速度仅为 $4 \times 10^4 K \cdot s^{-1}$（Suryanarayana 和 Anantharaman，1970）。在快速凝固 Ni-Al 和 Fe-Ni 合金中直接测定的枝晶胞间距与冷却速度的变化关系同样也遵循上述方程（Hayzelden 等，1983；Gillen 和 Cantor，1985）。图 2-24 画出了不锈钢、马氏

体时效钢、铜和铝合金枝晶臂间距与冷却速度的关系曲线。由此可见，不同合金的曲线斜率不同。

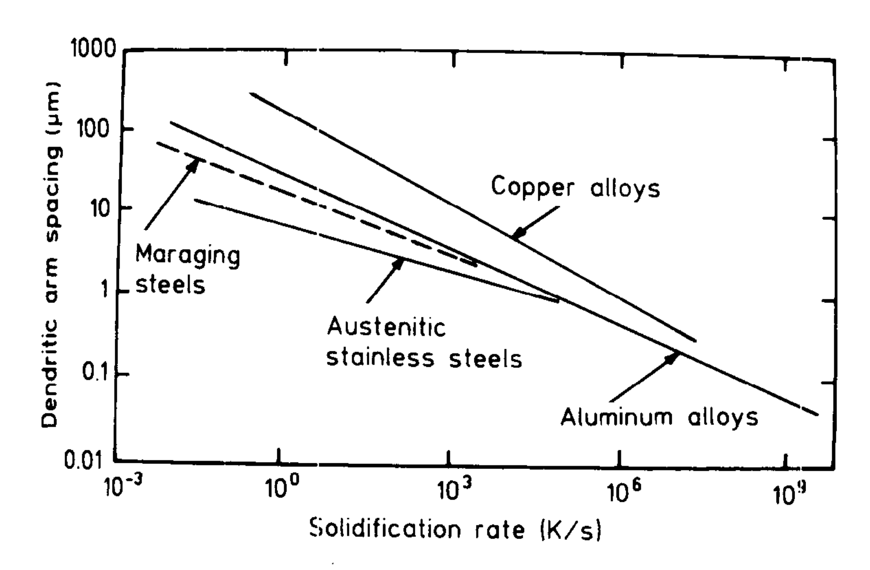



图 2-24　钢、铜和铝合金二次枝晶臂间距与冷却速度的关系

Burden 和 Jones（1970b）利用共晶片间距 $d$ 与 $\dot{T}$ 的关系式来估算冷却速度：

$$d = A\dot{T}^{-n_2} \tag{2-3}$$

式中 $A$ 是常数（$1.04\times10^{-5}\mathrm{cm}^{-3/2}\cdot\mathrm{s}^{-1/2}$），对于 Al-Cu 共晶合金 $n_2=0.5$。对于这些估算，必须知道急冷材料的厚度，而在由共晶胞间距估算冷却速度时可避免这个问题（Chattopadhyay 等，1980）。

虽然估算冷却速度的数量级非常方便，但是这些非直接方法也有以下不足之处：

（a）不适用于玻璃化合金成分；

（b）只能给出平均冷却速度；

（c）每类合金都需要单独校正；

（d）枝晶在凝固后可能粗化，因而得到错误的结果。

因为这些原因，我们希望找到直接测量冷却速度的方法。

·p.98·

最早测试“枪”急冷合金冷却速度的工作是由 Predecki 等人进行的（1965）。在他们采用的方法中，使急冷金属落在一对性质截然不同的金属上，这对金属在一绝热基底上保持接触，因而形成热电偶的热端。由此产生的 e.m.f. 在示波器上记录。通过一些假设（并非所有的假设都合理），他们计算出银的冷却速度为（1—5）$\times10^{8}\mathrm{K\cdot s^{-1}}$，Au-14at%Sb 合金的冷却速度为 $10^{6}\mathrm{K\cdot s^{-1}}$。

利用上述原理（Harbur 等，1969）或植入光电式温度传感器（Strachan，1967）或薄结点传统热电偶（Duflos 和 Cantor，1982；Nishi 等，1982），可测量活塞急冷液态合金的冷却速度。液滴高温测定法也已得到应用（Kattamis 等，1973）。所有这些测试结果都表明冷却速率随活塞速度增加而增加。

同样，也已经采用照相技术测量了熔体旋转薄带的冷却速度。用彩色（Hayzelden 等，1983；Gillen 和 Cantor，1985）或黑白（Warrington 等，1982；Cantor，1986）照相技术测定沿薄带的温度分布，对带膜密度与表面温度进行校准。从这些研究中同样可知冷却

速度随轮速的增加和样品厚度的减小而提高。

Cantor（1986）指出熔体旋转法的冷却速度可用下述简单关系式表示：

$$\dot{T} = \alpha V \tag{2-4}$$

式中 $\dot{T}$ 是凝固点附近的冷却速度，$V$ 是轮速，$\alpha$ 是常数（$1.2\times10^4 K\cdot m^{-}$）。上述公式实际上与熔体旋转带材或其它熔体旋转变量无关。

其它测量快速凝固冷却速度的方法也同样得到应用，如记录凝固熔体发出的红外线（Lohberg 和 Muller，1970）。

不考虑冷却速度测量技术的影响，应当记住冷却速度在凝固点和室温之间变化很大。例如，在 1500℃，接近凝固点时，半厚为 25—50$\mu$m 的活塞急冷钢或铁试样的冷却速度为 $10^5$—$10^7 K\cdot s^{-1}$；在 1000℃时，冷却速度比 1500℃约低 10 倍，而在 500℃时又低 2—3 倍。在单辊熔体旋转法中冷却速度看来比活塞砧急冷法要低（Hayzelden，1984）。尽管热量可以从两个辊面散出，大家仍普遍认为双辊急冷法的冷却速度甚至比单辊熔体旋转法还低，这是因为薄带与双辊接触时间非常短。但是，其最初冷却速度是非常高的（Davies 等，1978）。

采用热电偶直接测量冷却速度时，由于熔体与热电偶之间接触不良，或者在“枪”技术中由于金属熔体在不同冷却阶段的堆积，会产生热电偶反应时间滞后的不可靠影响。这就会导致 e.m.f 读数减小，因而测量的冷却速度明显低于实际值。

·p.99·

冷却速度也可利用热流模型计算（Ruhl，1967）。这些模型基于一维传热，根据试样和基底的接传导情况的不同，可将其分别视为“理想冷却”（传热系数 $h$ 无限大）或“牛顿冷却”（$h$ 相当小）或“中间冷却”方式。利用这些模型，对于“枪”急冷 1$\mu$m 厚的铁试样，当作为理想冷却方式处理时，计算出的冷却速度为 $8.1\times10^9 K\cdot s^{-1}$，而当作“牛顿冷却”方式时，其冷却速度为 $6.9\times10^7 K\cdot s^{-1}$。对这些模型更精确的处理也已有报道（Mehrabian，1982；Levi 和 Mehrabian，1982；Clyne，1984；Cantor，1986）。

除了上面提到的理论估算或实验计算方法，也可以利用急冷产品的结构参数对不同快凝技术进行比较。例如，如果一种技术可以在 Cu-Ag 体系整个成分范围内制备均匀的固溶体，而另一种技术不能，那么显然前者可获得更高的冷却速度（Franetović 等，1979）。同样，过饱和程度（Cahn 等，1976）和非晶相的形成也可作为这方面的评价标准。

## 2.7 固结成型方法

为使快速凝固技术在工业上富有生命力，并同现有技术进行强有力的竞争，快速凝固产品（粉末、薄带、箔片、纤维等）需要被固结成更大的、更有用途的、完全致密的形式，即尺寸和形状都足以满足应用的要求。粉末冶金使用的传统固结成型技术和工艺要求在较高温度下进行压力加工。在高温暴露时可能会使快速凝固工艺获得的超细组织粗化或其它亚稳效应消失，这就会降低其机械性能水平。因此，为挖掘快速凝固产品的所有潜力（如细化的组织、过饱和溶质原子和亚稳相的形成以及相应提高的物理和机械性能），固结成型温度必须较低。但是，在低温下高强粉末难于进行适当的颗粒变形和

完全致密化，在固结成型组织中也不易获得满足强度所需的颗粒间结合力。因此，关键是在较低温度下使粉末牢固地结合成一体。

快速凝固粉末的固结成型可以根据快速凝固产品化学均匀性或亚稳效应重要性的不同要求按照不同的方式进行。如果化学均匀性是追求的主要目标，那么时间、温度和压力的选择必须保证制备几乎无孔隙、完全致密和金属间结合完好的产品。在另一方面，如果快速凝固的其它特点（如独特的微观组织和亚稳相）必须维持，那么必须更仔细地控制固结成型参数，温度可能要降低。在涉及金属玻璃，而且当它们的晶化过程必须以任何代价避免时尤其如此。

·p.100·

在传统粉末冶金中有几种将粉末固结成型的方法。这些方法进行适当改进后也可以将快速凝固粉末或箔片固结成型。将快速凝固粉末固结成型的最常见方法是热等静压（HIP）、热压、真空热压（VHP）和热挤压。其它一些方法如冷等静压、水力学挤压、锻造、轧制和动态压实也已经得到应用。但是，HIP 看来是获得近终形产品的最佳方法。图 2-25 示出了四种常用的固结成型方法。Grant（1985）和 Flinn（1985）近来总结了用于快速凝固产品固结成型方法的现状。

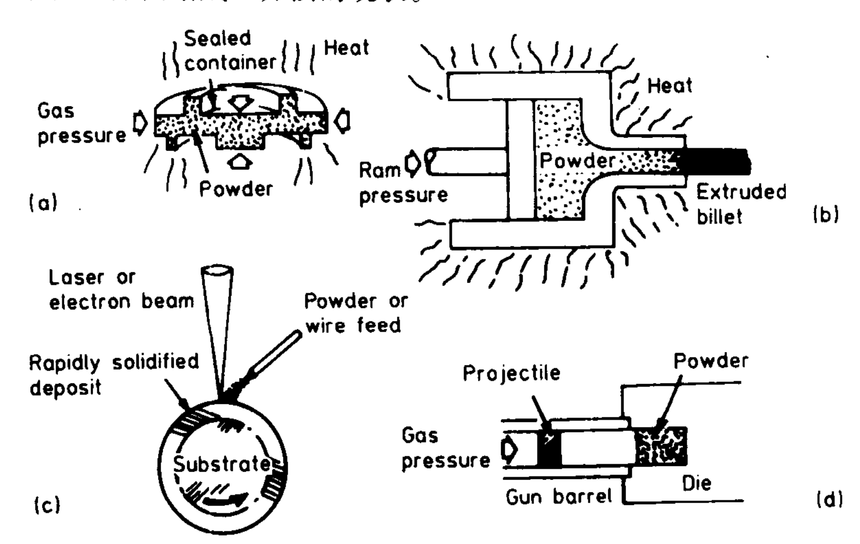



图 2-25　四种与快速凝固工艺相关的固结成型方法：
(a) 热等静压；(b) 热挤压；(c) 增量凝固；(d) 动态压实

### 2.7.1　冲击波（动态）压实法

金属玻璃经常用冷压实法压实。非晶带通常在固结成型之前进行粉碎处理。因为这些材料具有高强度，而且必须保持玻璃态组织，所以建议采用冲击波（高能量速率成形）技术。这些方法包括爆炸焊合、电流体力学成形、电磁成形等。

冲击波概念是指在短持续时间内使用非常高的压力或应力脉冲。波以超音速（约 $10^5 cm\cdot s^{-1}$或 3 马赫）穿过介质，并在冲击前沿极大地加速，进入固态介质区域。这就在原子或颗粒之间产生明显的相互作用。在该工艺中应当考虑的重要参数是压力和压力持续时间、应力状态和过程、颗粒形状尺寸和分布以及预紧实密度。不同非晶和微晶材料的压力致密化曲线已有过报道（Morris，1980a)。

·p.101·

非晶金属薄带可采用爆炸压实法固结成型（Clauer 等，1980；Murr 等，1981）。结果表明非晶带层之间的结合是相当困难的（Clauer 等，1980）。用雾化技术或薄带粉碎后制备的粉末也被压实（Cline 和 Hopper，1977；Cline 等，1978；Morris，1980b）。Cline 等(1978）能够在非晶金属丝和传统的晶态材料基底之间获得完全致密和良好的结合。快速凝固 Al-6%Si 合金（Gourdin，1984），MAR-M200（超合金）（Meyers 等，1981）和不锈钢粉末也同样用该技术压实成型。

虽然一些研究采用了冲击波技术，但因其工艺太复杂结果不容易分析。按照固结成型参数对组织/性能关系进行的优化工作仍需系统地进行。尽管如此，这项技术仍具有极大的应用潜力。

### 2.7.2 热压实

当快速凝固产品的化学均匀性比维持亚稳相和细小组织更重要时，热压实技术得到应用。尽管有多种方法可供选择，热等静压（HIP）和热挤压仍然是最受欢迎的技术。热等静压之所以受欢迎是因为它具有近终形加工能力和减小生产成本的能力，而热挤压是由于它可以控制材料的微观组织。

快速凝固粉末的 HIP 工艺包括：(a) 完全填充容器，获得最大程度的紧实率；(b) 除气，以去除任何残留气体；(c) 密封容器；(d) 选择合适的压力、温度和时间周期进行热等静压。HIP 固结成型粉末中晶粒生长与传统热处理相比非常缓慢（Kelly 等，1982）。

近年来，快速非定向压实（ROC）工艺已用于制备多种钛合金的完全再结晶组织(Mahajan 等，1985)。在该工艺过程中，装在厚壁容器（用受到外部压力时呈不可压缩的流体材料制成）内的粉末承受常规锻压机产生的静态压力。

热挤压法更常用于固结成型快速凝固粉末。粉末的准备以类似 HIP 的方法进行（其封装罐壁更厚）。填满粉末的罐坯在挤压前加热到接近 0.6—0.7$T_m$ 的温度，该工艺的主要变量是（a）挤压比，(b）变形速度和（c）工作温度。该工艺被大规模用于超合金和铝合金。热挤压显示出比热司轴模压更大的优越性，因为挤压具有更大的剪切作用，这使表面氧化膜破碎并增强相邻颗粒之间的结合（Liebermann，1980b)。表 2-4 和表 2-5 分别列出了粉末固结成型工艺与主要参数的相互关系和快速凝固优点的保留程度（Flinn，1985)。不同固结成型方法的优缺点列于表 2-6。

**表 2-4　粉末固结成型工艺与主要参数的相互关系**

| 固结方法 | 主要参数的特征 | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 压力 | 温度 | 时间 | 致密化速率 |
| 惰性气体热压 | 低-中 | 高 | 长 | 低 |
| 真空热压 | 低-中 | 高 | 长 | 低 |
| 热等静压 | 低-中 | 高 | 长 | 低 |
| 锻压 | 中-高 | 中-高 | 短 | 中-高 |
| 轧制 | 中-高 | 中-高 | 短-中 | 中-高 |
| 挤压 | 高 | 中-高 | 短 | 高 |
| 动态冲击 | 很高 | 低-中 | 很短 | 很高 |

表 2-5　不同固结成型工艺快速凝固优点的维持程度

| 固结方法 | 快速凝固特点 | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 化学均匀性 | 细化组织 | 扩大固溶度 | 亚稳相 |
| 惰性气体热压 | 高 | 中 | 低-中 | 低 |
| 真空热压 | 高 | 中 | 低-中 | 低 |
| 热等静压 | 高 | 中 | 低-中 | 低 |
| 锻压 | 高 | 低-中 | 低-中 | 低 |
| 轧制 | 高 | 低-中 | 低-中 | 低 |
| 挤压 | 高 | 中-高 | 中 | 低 |
| 动态冲击 | 高 | 高 | 高 | 高 |

表 2-6　快速凝固材料粉末固结成型工艺的优缺点

| 固结方法 | 优点 | 缺点 |
|---|---|---|
| 惰性气体热压 | 无容器操作 | 高温，可能出现孔隙，非均匀固结 |
| 真空热压 | 无容器操作，原位脱气，孔隙出现趋势小 | 高温，可能非均匀固结 |
| 热等静压 | 均匀等压固结，工艺重复性好 | 高温，需要容器，脱气量大，有孔隙 |
| 锻压 | 操作简单 | 要求厚容器壁和脱气，非均匀固结，组织上有梯度，总体上参数需控制，锻压锭需再加热 |
| 轧制 | 已确定的操作 | 高温，非均匀固结，组织上有梯度，容器壁较厚，需脱气，工件需再加热 |
| 挤压 | 已确定的单步操作，变形量限制严格 | 高温，需要容器和去气，固结组织有些不均匀 |
| 动态冲击 | 低温 | 冲击物理机制和材料反应尚不明确，加工硬化程度大，尺寸受限制 |

除了上述方法，也可以利用增量沉积法如喷射成形技术制取大块快速凝固材料。该方法的后续工序有轧制或挤压。在一些冷固结成型方法中，也可在挤压之前加入其它合金粉末（Austen 等，1986)。

·p.102·

# 2.8　结　束　语

本章回顾了多种制备快速凝固金属的技术及其特点。当快速凝固产物为粉、带、箔、线等时，获得的凝固冷却速度可以由低至 $10^2K\cdot s^{-1}$变化到高达 $10^8$—$10^9K\cdot s^{-1}$的范围。关于其中任一种工艺的细节可参考本章参考文献。通过选择合适的技术，在稳定的合金体系中可以容易地获得所需的亚稳效应。实际上，快速凝固工艺与后续热处理结合起来，可以得到用其它方法很难或无法获取的性能。

然而，必须注意比较用不同方法，尤其是快速凝固和其它非平衡加工技术制备的材料的性能，因为非平衡组织的形成机制在不同技术中是大不相同的。同时也应该认识到，即使都是用快速凝固技术制备的同一种合金，其组织和性能也可能不同。这些差异来源于急冷条件的差异。这就要求严格控制实验参数，以获得具有可重现性的结果。

·p.103·

大量的实验数据使快速凝固工艺适合于进行严密的数学模型化处理。这方面的工作已经开展并取得一定成绩。

为了成功地开发快速凝固合金，需要投入数以吨计的材料。目前看来雾化工艺是唯一的选择。然而在这些方法中达到的凝固冷速低，所以获得的非平衡效应的程度也受到限制。为了保持由急冷态材料制备的大块成形坯的快速凝固优点，同样也要求开发新型固结成型方法。

快速凝固技术自从60年代一次仅能生产几毫克产品以来已经走过很长一段路程。研究的各种合金体系、制备材料的产量、发展的多种技术和快速凝固产品的工业开发确实十分惊人。美国市场对快速凝固材料的需求预期到1993年可达到290 000 000美元。拉伸强度、疲劳、断裂韧性、导电率和耐腐蚀性等综合性能的显著改善决定了这些合金将获得更多的应用。这些产品的成本也会随着产量的增加而降低。因此，可以得出结论：快速凝固技术将会为新型材料和金属加工技术的发展开辟新的途径。

## 2.9 参考文献


Adam, C. M. (1986), in; *Mechanical Behavior of Rapidly Solidified Materials*; Sastry. S. M. L.. MacDonald. B. A. (Eds.). Warrendale, PA: Metall. Soc. AIME. pp. 21—39.

Aller, A. J., Losada, A. (1990). *Metal Powder Rep*. 45. 51—55.

Anand, V., Kaufman, A. J., Grant. N. J. (1980), in: *Rapid Solidification Processing: Prineiples and Technologies* Ⅱ:, Mehrabian, R., Kear, B. H., Cohen, M. (Eds.), Baton Rouge. LA: Claitor's Pub. Div.. pp. 273—286.

Anantharaman. T. R. (Ed.) (1984). *Metallic Glasses: Production, Properties and Applications*. Aedermannsdorf (Switzerland): Trans. Tech. Publ.

Anantharaman, T. R., Suryanarayana, C. (1971), *J. Mater. Sci*. 6. 1111—1135.

Anantharaman, T. R., Suryanarayana, C. (1987), *Rapidly Solidified Metals: A Technological Overview*. Aedermannsdorf (Switzerland): Trans. Tech. Publ.

Anthony, T. R., Cline, H. E. (1978), *J. Appl. Phys*. 49. 829—837.

Anthony, T. R., Cline, H. E. (1979), *J. Appl. Phys*. 50. 245—254.

Apelian, D., Paliwal. M., Smith. R. W., Schilling, W. F. (1983), *Internat. Met. Rev*. 28. 271.

Armstrong, G. R, Jones, H. (1979), in: *Solidification and Casting of Metals*. London: The Metals Soc.. pp. 454 - 459.

Austen, A. R., Hutchinson, W. L., Feilbach, W. H. (1986), *Metal Powder Rep*, 41. 294 - 298

Ayers, J. D., Tucker, T. R., Schaefer, R. J. (1980), in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies* Ⅱ: Mehrabian. R.. Kear. B. H.. Cohen. M. (Eds.). Baton Rouge. LA: Claitor's Pub. Div.. pp. 212 - 220.

Babić, E., Girt, E., Krsnik, R., Leontić, B, (1970a), *J. Phys. E: Sci. Instrum*. 3. 1014 - 1015.

Babić, E., Girt, E., Krsnik, R., Leontić, B, Zoric. I (1970b), Fizika 2, Suppl. 2. Paper 2.

Baker, J. N, Mighton, C. E., Bitler, W. R. (1969), *Rev. Sci. Instrum*. 40. 1065 - 1066.

Baram. J, (1988a), *J. Mater. Sci*. 23. 405 - 409.

Baram. J, (1988b), *J. Mater. Sci*. 23. 3656 - 3659.

Baram. J, (1990), *JOM* 42. *No*. 1. 20 - 26.

Beck, H., Güntherodt, H. -J. (1983), *Glassy Metals* Ⅱ. Berlin: Springer-Verlag.

Bedell. J. (1975). *U. S. Patent No* 3862658.

Beghi, G.. Matera, R., Piatti, G. (1969), *J Nucl. Mater*. 31. 259-268.

Bendersky, L. A., Boettinger, W. J. (1981), in: *Treatise on Materials Science and Technology. Vol. 20 - Ultrarapid Quenching of Liquid Alloys*: Herman. H. (Ed.). New York; Academic, Press. p. 887.

Berkowitz, A. E., Walter, A. L. (1980), in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies* Ⅱ: *Mehrabian*. R., Kear. B. H.. Cohen. M. (Eds.). Baton Rouge. LA: Claitor's Pub. Div.. pp. 294-305.

Bickerdicke, R. L., Clark. D., Easterbrook, J. N., Hughes, G., Mair, W. N., Partridge. P. G., Ranson, H. C. (1986). *Internat. J. Rapid Solidification* 2. 1-19.

Blank, E. (1972), *Arch. Eisenhüttenw*. 43. 649-655.

Bletry, J. (1970), *J. Phys. Chem. Solids* 31. 1263-1272.

Boettinger, W. J., Shechtman. D., Schaefer, R. J., Biancaniello, F. S. (1984), *Metall. Trans*. 15A 55-66.

Bonetti. E., Evangelista. E.. Lanzoni. E. (1981). *Scri. Metall*. 15. 1067-1071.

Booth, A. R., Charles, J. A. (1966), *Nature* 212, 750—751.

Borders, J. A. (1979), *Ann. Rev. Mater. Sci*. 9, 313—339.

Boswell, P. G., Chadwick, G. A. (1976), *J Phys. E: Sci. Instrum*. 9. 523—526.

Boulby, K. A., Wood, J. V. (1986), *Powder Met*. 29, 33.

Breinan, E. M.. Kear, B. H. (1976), in: *Superalloys: Metallurgy and Manufacture*: Kear. B. H.. Muzyka. P. R.. Tien, J. K., Wlodek, S. T. (Eds.), Baton Rouge, LA: Claitor's Pub. Div., pp. 435—440.

Breinan, E. M., Kear, B. H. (1978), in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies*; Mehrabian. R.. Kear, B. H., Cohen, M. (Eds.), Baton Rouge. LA: Claitor's Pub. Div.. pp. 87—103.

Breinan, E. M., Kear. B. H.. Banas. C. M. (1976). *Phys. Today* 29. No, 11, 44—50.

Brenner, A. (1963), *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice* . New York: Academic Press.

Brooks, R. G., Leatham, A. G., Coombs, J. S., Moore, C. (1977), *Metallurgia and Metal Forming* 9. No. 4. 1.

Bryant, W. A. (1977), *J. Mater. Sci*. 12. 1285-1306.

Budaira, S., Suito, S. (1979), *U. K. Pat. Appln*. 2003 772A.

Bunge, H. -J. (1976), *Z. Metallkde*. 67. 720—728.

Burden, M. H., Jones, H. (1970a). *Metallography* 3. 307—326.

Burden, M. H., Jones, H. (1970b) *J. Inst Metals* 98. 249-252.

Cahn, R. W, (1978), in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies*: Mehrabian. R., Kear, B. H., Cohen, M. (Eds.), Baton Rouge. LA: Claitor's Pub. Div., pp. 129—139.

Cabn, R. W. (1983), in: *Physical Metallurgy*, Vol. 2. 3rd ed., Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.), Amsterdam: Elsevier Sci. Pub., pp. 1779—1852.

Cahn, R. W., Krishnanand, K. D.. Laridjani, M., Greenholz, M., Hill, R. (1976), *Mater. Sci. & Eng*. 23. 83—86.

Cantor, B. (1986), in: *Science and Technology of the Undercooled Melt*; *Sahm*, P. R., Jones, H., Adam, C. M. (Eds.), Dordrecht. NL: Martinus Nijhoff. p.3.

Caryll, D. B., Ward, R. G. (1967), *J. Iron and Steel Inst*. 205. 28—31.

Chattopadhyay, K., Ramineni, A. P., Ramachandrarao, P. (1980), J. *Mater. Sci*. 15. 797-799.

Chen, H. S., Leamy, H. J., Miller, C. E. (1980), *Ann. Rev. Mater. Sci*. 10, 363—391.

Chen, H. S., Miller, C. E. (1970), *Rev. Sci. Instrum*, 41. 1237—1238.

Chen, H. S., Miller, C. E. (1976), *Mater. Res. Ball*. 11. 49—54.

Chopra, K. L. (1969). *Thin Film Phenomena*. New York: McGraw-Hill.

Clauer, A. H., Raman, R. V., Carbonara, R. S., Maringer, R. E. (1980), in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies* Ⅱ; Mehrabian, R., Kear, B. H., Cohen, M. (Eds.), Baton Rouge. LA: Claitor's Pub. Div., pp 399—403.

Cline, C. F., Hopper, R. W. (1977), *Scri. Metall*. 11, 1137—1138.

Cline, C. F., Mahler, J., Finger, M., Kuhl, W., Hopper, R. W. (1978), in: *Rapid Solidification Processing; Principles and Technologies* Ⅱ; Mehrabian, R., Kear, B. H., Cohen. M. (Eds.). Baton Rouge. LA: Claitor's Pub. Div.. pp. 380 - 387.

Cline, H. E., Anthony, T. R. (1979), *J. Appl. Phys*. 50, 239—244.

Clyne, T. W. (1984), *Metall, Trans*. 15*B*. 369—381.

Cogan, S. F., Rockwell, III. J. E. Cocks, F. H., Shepard, M. L. (1978), *J, Phys. E: Sci, Instrum*, 11. 174—176.

Cohen, M., Kear, B. H., Mehrabian, R. (1980), in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies* Ⅱ: Mehrabian, R., Kear, B. H., Cohen, M. (Eds.), Baton Rouge LA: Claitor's Pub. Div., pp. 1 - 23.

Collings, E. W., Mobley, C. E., Maringer, R. E. (1978), *A. I. Ch. E. Symp. Ser. No* 180, 74, 102.

Cooper, K. P., Ayers, J. D. (1985), *Surface Eng*. 1. 263.

Couper, M. J., Singer, R. F, (1985), in: *Rapidly Quenched Metals V*: Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.), Amsterdam; Elsevier Sci. Pub., B. V. pp. 1737—1742.

Cox, A. R., Moore, J. B., Van Reuth, E. C. (1976), in: *Superalloys: Metallurgy and Manufacture*; Kear, B. H., Muzyka, P. R., Tien, J. K., Wlodek, S. T. (Eds.), Baton Rouge. LA: Claitor's Pub. Div., pp. 45—53.

Dahlgren, S. D. (1978), in: *Rapidly Quenched Metals III*. Vol. 2: Cantor. B. (Ed.). London: The Metals Soc., pp. 36—47.

Daugherty, T S. (1964), *J. Metals* 16. No. 10. 827—830.

Davies, H. A. (1978), in: *Rapidly Quenched Metals III*. Vol. 1: Cantor, B. (Ed.), London: The Metals Soc., pp. 1—21.

Davies, H. A., Hull, J. B. (1972), *Scri. Metall*. 6. 241—245.

Davies, H. A., Hull, J. B. (1974). *J. Mater. Sci*. 9. 707—717.

Davies, H. A., Lowis, B. G. (1976), *Metall. Trans*. 7 *A*. 310—311.

Davies, H. A., Lowis, B. G., Donald, I. W. (1978), in: *Rapid Solidification: Processing: Principles and Technologics*: Mehrabian. R.. Kear. B. H., Cohen. M. (Eds.), Baton Rouge. LA: Claitor's Pub. Div., pp. 78 - 83.

Dean, W. A., Spear, R. E. (1966), in: *Proc. 12th. Army Materials Research Conf*. Syracuse. NY: Syracuse Univ. Press. pp. 268—271.

Devillard, J., Herteman, J. P. (1980), in: *Powder Metallurgy of Titanium Alloys*: Froes, F. H., Smugeresky, J. E. (Eds.), Warrendale. PA: The Met. Soc. AIME. pp. 59—70.

Dixmier, J., Guinier, A. (1967), *Mem. Sci. Rev, Met*. 64. 53—58.

Donald, I. W. (1987), *J. Mater. Sci*. 22. 2661—2679.

Draper, C. W., Poate, J. M. (1985), *Internat. Met, Rev*. 30. 85—108

Duflos, B., Cantor, B. (1982), *Acta Metall*. 30. 323—356.

Duflos, B., Stohr, J. F. (1982), *J. Mater. Sci*. 17. 3641—3652.

Dunkley, J. J. (1982), in: *Progress in Powder Metallurgy*. Vol. 37: Capus, J. M., Dyke, D. L (Eds.), Princeton. NJ: MPIF.

Durand, J. P. H. A., Pelloux, R. M., Grant, N. J. (1976), *Mater. Sci. & Eng*. 23, 247—256.

Duwez, P. (1968). in: *Techniques of Metals Research*. Vol. 1: Bunshab, R. F. (Ed.), New York: Interscience, pp. 347—358.

Duwez, P., Willens, R. H. (1963), *Trans. Met. Soc. AIME* 227, 362—365.

Duwez, P., Willens, R. H., Klement, W. (1960), *J. Appl, Phys*, 31, 1136, 1137, 1500.

Egami, T. (1984), *Rep. Progr. Phys*. 47, 1601—1725.

Elliot, W. A.. Gagliano, F. P., Krauss, G. (1973), *Metall. Trans*. 4, 2031—2037.

Esslinger, P. (1966), *Z. Metallkde*. 57, 12—19.

Evans, N. D., Hofmeister, W. H., Bayuzick, R. J., Robinson, M. B. (1986), *Metall. Trans*. 17*A*, 973—981.

Falkenhagen, G., Hofmann. W. (1952), *Z. Metallkde*. 43, 69—81

Fleetwood, M. J. (1987), *Metals & Materials* 3, 14—20.

Flinn, J. E. (1985), *Rapid Solidification Technology for Reduced Consumption of Strategic Materials*. Park Ridge. NJ: Noyes Publ.

Fortman, W. K., Ullman, T. S. (1984), *Metal Powder Rep*. 39, 259—261.

Franetović, V., Milat, O., Ivcek,. D., Bonefačić, A. (1979), *J. Mater. Sci*. 14, 498—500.

Friedman, G. (1976), in: *Advanced Fabrication Techniques in Powder Metallurgy and Their Economic Implications. AGARD Conf. Proc. No. 200. Structures and Materials Panel Meeting. Canada*. p.1.

Fujita, H., Mori, H. (1988), *Suppl. Trans. Jap. Inst. Metals* 29, 37—40.

Fujiwara, S., Nishikawa, Y., Hanafusa, H., Tamura., I. (1982), in: *Rapidly Quenched Metals IV*. Vol. Ⅱ: Masumoto. T., Suzuki, K. (Eds.), Sendai. Japan: The Jap. Inst. Metals. pp. 1497—1500.

Galasso, F., Vaslet, R. (1966), *Rev. Sci. Instrum*. 37, 525.

Gardiner, R. W., McConnell, M. C. (1987), *Metals & Materials* 3, 254—258.

Gaspar, T., Hackman, L. E., Sahai, Y., Clark, W. A. T., Wood, J. V. (1986), in: *Rapidly Solidified Alloys and Their Mechanical and Magnetic Properties*: Giessen, B. C., Polk, D. E., Taub, A. I. (Eds.), Pittsburgh. PA: Mater. Res. Soc.. pp. 23—26.

Giessen, B. C., Madhava, N. M., Murphy, R. J., Ray, R., Surette, J. (1977), *Metall. Trans*. 8*A*, 364—366.

Gillen, A. G., Cantor, B. (1985), *Acta Metall*. 33, 1813—1825.

Goto, T., Yuki, Y., Nagano, M., Oda, T., Takai, H. (1974), *Sen-i-Gakkaishi* 30. 381—386.

Goto, T., Nagano, M., Tanaka, K. (1977), *Trans. Jap. Inst. Metals* 18. 209—213.

Gourdin, W. H. (1984), *J. Appl. Phys*. 55. 172—181.

Grant, N. J. (1983), *J. Metals* 35. No. 1. 20—27.

Grant, N. J. (1985), in: *Rapidly Quenched Metals V*: Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.), Amsterdam: Elsevier Sci. Pub., B. V., pp. 3—24.

Groeber, H., Haneman, H. (1937), *Arch. Eisenhüttenw*. 11. 199—202.

Güntherodt, H. -J., Beck, H. (1981), *Glassy Metals* I. Berlin. Springer-Verlag.

Gutierrez, E. M., Szekely, J. (1986), *Metall. Trans*. 17 *B*, 695—703.

Hanumantha Rao, M., Sridhar, G., Suryanarayana, C. (1985), *Internat. J. Rapid Solidification* 1. 199—218.

Harbur, D. R., Anderson, J. W., Maraman, W. J. (1969), *Trans. Met. Soc. AIME* 245. 1055—1061.

Hayzelden, C. (1984), D. Phil. Thesis. University of Sussex. U. K.

Hayzelden, C., Rayment, J. J., Cantor, B. (1983), *Acta Metall*. 31, 379—386.

Heineman, W. A. (1985), in: *Rapidly Quenched Metals V*; Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.), Amsterdam: Elsevier Sci. Pub., B. V., pp. 27—34.

Herman, H. (1988), *Mater. Res. Soc. Bull*. 13. No. 12, 60—67.

Hilzinger, H. R., Hock, S. (1981), in: *Metallic Glasses: Science and Technology*, Vol. 1: Hargitai, C., Bakonyi, I., Kemeny, T. (Eds.), Budapest. Hungary: Central Res. Inst. Phys., pp. 71—90.

Hinesly, C. P., Morris, J. G. (1970), *Metall. Trans*. 1. 1476—1478.

Hohmann, M., Jonsson, S. (1990), *Metal Powder Rep*. 45, 47—50.

Hopkins, W. G. (1987), *Metal Powder Rep*. 42, 706—707.

Huang, S. C. (1982), in: *Rapidly Quenched Metals IV*. Vol. I: Masumoto. T.. Suzuki. K. (Eds.). Sendai. Japan: The Jap. Inst. Metals. pp. 65—68.

Huang, S. C., Fiedler, H. C. (1981), *Metall. Trans*. 12*A*. 1107—1112.

Hubert, J. C., Mollard, F., Lux, B. (1973), *Z.. Metallkde*. 64. 835—843.

Ichikawa, R., Ohashi, T., Ikeda, T. (1971), *Trans. Jap. Inst. Metals* 12. 280—284.

Ishii, H., Naka, M., Masumoto, T. (1982), in: *Rapidly Quenched Metals IV*. Vol. I: Masumoto, T., Suzuki, K. (Eds.), Sendai. Japan: The Jap. Inst. Metals pp. 35—38.

Jackson, M. R., Rairden, J. R., Smith, J. S , Smith, P. W. (1981), *J. Metals* 33. No. 11. 23—27.

Jech, R. W., Moore, T. J., Glasgow, T. K., Orth, N. W. (1984), *J. Metals* 36. No . 4. 41—45.

Johnson, W. L. (1986), *Progr. Mater. Sci.* 30, 81.

Jones, H. (1981), in: *Treatise on Materials Science and Technology*. Vol. 20: Ultrarapid Quenching of Liquid Alloys: Herman. H. (Ed.). New York: Academic Press. pp. 1—72.

Jones, H. (1982), *Rapid Solidification of Metals and Alloys*. Monograph No. 8. London: The Institution of Metallurgists.

Jones, H., Suryanarayana, C. (1973), *J. Mater. Sci.* 8. 705—753.

Kadalbal, R. Montoya-Cruz, J., Kattamis, T. Z. (1980), in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies* Ⅱ; Mehrabian. R.. Kear. B. H.. Cohen. M. (Eds.). Baton Rouge. LA: Claitor's Pub. Div., pp. 195—205.

Kainer, K. U., Mordike, B. L. (1989), *Metal Powder Rep*. 44. 28—31.

Kane, R. H., Giessen, B. C., Grant, N. J. (1966), *Acta Metall.* 14, 605—609.

Katgermann, L., Van den Brink, P. J. (1982) in: *Rapidly Quenched Metals IV*, Vol. 1: Masumoto, T., Suzuki, K. (Eds.), Sendai. Japan: The Jap. Inst. Metals. pp. 61-64.

Kattamis, T. Z., Brower, W. E., Mehrabian, R. (1973), *J. Cryst. Growth* 19, 229—236.

Kavesh, S. (1974), *U. S. Patent No*. 3845 8C5.

Kavesh, S. (1978), in: *Metallic Glasses*. Metals Park. OH: Amer. Soc. Metals, pp. 36—73.

Kear, B. H., Mayer, J. W., Poate, J. M., Strutt, P. R. (1981), in: *Metallurgical Treatises*: Tien; J. K., Elliott. J. F. (Eds.), Warrendale. PA: The Met. Soc. AIME, p. 321.

Kelly, T. F., Olson, G. B., Vander Sande, J. B. (1982), in: *Rapidly Solidificd Amorphous and Crystalline Alloys*: Kear; B. H., Giessen, B. C., Cohen, M. (Eds.), New York: Elsevier Sci. Pub. Co., pp. 343—348.

Kim, K. Y. Marshall, W. R. (1971), *A. I. Ch. E. Journal* 17. 575.

King, D. La W. (1967), *Metals* 2, 32.

Klement, Jr., W., Willens, R. H., Duwez, P. (1960), *Nature* 187, 869—870.

Konitzer, D. G., Walters, K. W., Heiser, E. L., Fraser, H. L. (1984), *Metall. Trans.* 15*B* 149—153.

Krishnanand, K. D., Cahn, R. W. (1976), in: *Rapidly Quenched Metals II*: Grant, N. J., Giessen, B. C. (Eds.), Cambridge. MA: M. I. T. Press. pp. 67—75.

Laine, E., Heikkila, E., Lahteenmaki, I. (1971), *Rev. Sci, Instrum*. 42. 1724—1725.

Lakshmikumar, S. T., Mallya, R. M., Gopal, E. S. R. (1980), *Bdl. Mater. Sci. (India)* 2. 233.

Laridjani, M., Ramachandrarao, P., Cahn, R. W. (1972), *J. Mater. Sci.* 7, 627—630.

Lawley, A. (1977), *Internat. J. Powder Met. & Powder Technol*. 13. 169—188.

Lawley, A (1978), *Ann. Rev. Mater Sci.* 8, 49—71.

Lawley, A. (1981), *J. Metals* 33. No. 1. 13—18.

Leontić, B., Lukatela, J., Babić, E., Ocko, M. (1978), in: *Rapidly Quenched Metals* Ⅲ. Vol. : Cantor. B. (Ed.) London: The Metals Soc.. pp. 41—48.

Levi, C. G., Mehrabian, R. (1982), *Metall. Trans*. 13*A*. 13—23.

Lawis, B. G., Donald, I. W., Davies, H. A. (1979), in: *Solidification and Casting of Metals*. London: The Metals Soc., pp. 490—495.

Lewis, B. G., Gilbert, D. A., Strut , P. R. (1980), in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies* Ⅱ: Mehrabian, R., Kear, B. H., Cohen, M. (Eds.), Baton Rouge, LA: Claitor's Pub. Div., pp. 221—224.

Liebermann, H. H. (1980a), *Mater. Sci. & Eng*. 43. 203—210.

Liebermann, H. H. (1980b), *Mater. Sci. & Eng*. 46. 241—248.

Liebermann, H. H. (1981), *Mater. Sci. & Eng*. 49. 185—191

Liebermann, H. H. (1983), in: *Amorphous Metallic* Alloys: Luborsky. F. E. (Ed): London: Butterworths. pp. 26—41.

Liebermann, H. H. (1984a), *J. Cryst. Growth* 70. 497—506.

Liebermann, H. H. (1984b), *Metall. Trans*. 15*B*. 155—161.

Liebermann, H. H. (1985), *Internat. J. Rapid Solidification* 1. 103—113.

Liebermann, H. H.. Graham. Jr.. C. D. (1976). *IEEE Trans. Magn. MAG*-12, 921—923.

Lin, C-J., Spaepen, F. (1983), *Scri. Metall.* 17. 1259—1262.

Lin, C-J., Spaepen, F. (1986), *Acta Metall.* 34. 1367—1375.

Liu, B. X. (1988), *Suppl. Trans. Jap. Inst. Metals* 29—36.

Loewenstein, P. (1981), *Metal Powder Rep.* 36. 59—64

Lohberg, K., Muller, H. (1969), *Z. Metallkae.* 60. 231—237.

Lohberg, K., Muller, H. (1970), *Fizika* 2. Suppl. 2. Paper 4.

Lubanska, H. (1970), *J. Metals* 22. No. 2: 45—49.

Luborsky, F. E. (Ed) (1983), *Amorphous Metallic Alloys*. London: Butterworths.

Luborsky, F. E., Livingston, J. D., Chin, G Y. (1983), in: *Physical Metallurgy*. Vol. 2: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.), Amsterdam: Elsevier Sci. Pub., B. V., p. 1673.

Mahajan, Y. R., Eylon, D., Kelto, C. A., Egerer, T., Froes, F. H. (1985), in: *Titanium Science and Technology*, Vol. 1: Lütjering, G., Zwicker, U., Bunk, W. (Eds), Oberursel. Germany: Deutsche Gesellschaft für Metallkunde. pp. 339—346.

Manfre, G., Scrvi, G., Ruffino, C. (1974), *J. Mater. Sci.* 9. 74—80.

Maringer, R., Mobley, C. E., (1974), *J. Vac. Sci. & Tech.* Ⅱ. 1067—1070.

Maringer, R., Mobley, C. E. (1978a), in: *Rapidly Quenched Metals* Ⅲ. Vol. 1: Cantor, B. (Ed.), London: The Metals Soc., pp. 49—56.

Maringer, R., Mobley, C. E. (1978b), in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies*: Mehrabian, R., Kear, B. H., Cohen, M. (Eds.), Baton Rouge. LA: Claitor's Pub. Div., pp. 208—221.

Maringer, R., Mobley, C. E. (1979), *Wire J.*, January, 70—74.

Maringer, R., Mobley, C. E., Collings, E. W. (1976), in: *Rapidly Quenched Metals* Ⅱ. Grant, N. J., Giessen, B. C. (Eds.), Cambridge, MA: M. I. T, Press, pp. 29—36.

Maringer, R., Mobley, C. E., Collings. E. W. (1978). *A. I. Ch. E. Symp. Ser. No.* 180. 74, 111—116.

Masumoto, T., Inoue, A., Sakai, S., Kimura, H. M., Hoshi, A. (1980), *Trans. Jap. Inst. Metals* 21, 115—122.

Masumoto, T., Maddin, R. (1971), *Acta Metall.* 19, 725—741.

Masumoto, T., Ohnaka, I., Inoue, A., Hagiwara, M. (1981), *Scri. Metall.* 15, 293—296.

Matei, G., Bicsak, E., Huppman, W. J.. Clausen. H. (1977). in: *Developments in Powder Metallurgy*. Vol. 9: Hausner. H. H.. Taubenblaut. P. W. (Eds.). Princeton. NJ: MPIF., pp. 153—159.

Matyja, H., Giessen, B. C., Grant, N. J. (1968), *J. Inst. Metals* 96, 30—32.

Mehrabian, R. (1978), in: *Rapid Solidification Processing : Principles and Technologies*: Mehrabian, R., Kear, B. H., Cohen, M. (Eds.), Baton Rouge. LA: Claitor's Pub. Div., pp. 9—27.

Mehrabian, R. (1982), *Internat. Met. Rev.* 27. 185—208.

Meyers, M. A., Gupta, B. B., Murr, L. E. (1981), *J. Metals* 33. No. 10. 21—26.

Miller, S. A. (1983), in: *Amorphous Metallic Alloys*: Luborsky, F. E. (Ed.), London: Butterworths. pp. 506—521.

Miller, S. A., Murphy, R. J. (1979), *Seri. Metall.* 13, 673—676.

Miroshnichenko. I. S., Salli. I. V. 1959), *Industr. Lab.* 25, 1463—1464.

Mitera, M., Masumoto, T., Kazama, N. S. (1979), *J. Appl. Phys.* 50. 7609—7611.

Miura, H., Isa, S., Omura, K. (1982), in: *Rapidly Quenchod Metals IV*. Vol. I: Masumoto, T., Suzuki, K. (Eds.), Sendai. Japan: The Jap. Inst. Metals. pp. 43—46.

Miyazawa, K., Szekely, J. (1979), *Metall. Trans.* 10*B*, 349—358.

Miyazawa, K., Szekely, J. (1981), *Metall. Trans.* 12*A*, 1047—1057.

Moll, J. H., Yolton, C. F. (1986), in: *Titanium: Rapid Solidification Technology*: Froes, F. H., Eylon, D. (Eds.), Warrendale. PA: The Metallurgical Soc., Inc.. pp. 45—56.

Morris, D. G. (1980a). in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies* Ⅱ: Mehrabian, R., Kear, B. H., Cohen, M. (Eds.), Baton Rouge . LA: Claitor's Pub. Div., pp. 372—384.

Morris, D. G. (1980b). *Metal, Sci* 14. 215—220.

Moss, M. (1968), Acta Metall Miroshnichenk, I. V. (1959), Industr. Lab. 25. 1462—1464.

Moss, M., Schuster, D. M. (1969) *Trans, ASM* 62. 201.

Mottern, J. W., Privott, W. J. (Ecs.) (1973), *Spinning Wire from Molten Metal, A, I. Ch. E. Symp. Ser. No.* 180. 74. New York: Amer, Inst, Chem. Engrs.

Murr, L. E.. Inal. O. T.. Whang, S. H. (1981), *Mater, Sci, Eng*, 49, 57—64.

Murty, Y. V., Adler. R. P. I (1982). *J. Mater. Sci.* 17. 1945—1954.

Narasimhan, M. C. (1979), U, S. *Patent No.* 4142571.

Narasimhan, M. C., Boggs, B. A., Davis, I. A., Kushnick., J, H. (1981), cited in Davis. L. A., DeCristofaro. N., Smith. C. H., in: *Metallic Glasses: Science and Technology*, Vol. 1: Hargitai, C., Bakonyi, I., Kemeny, T. (Eds.). Budapest, Hungary: Central Res. Inst. Phys., p. 1.

NASA (1980). *Fact Scheet KSC* 191-80: *A Primer on Propellants*, obtainable from Federal Duplication Service. Library of Congress, Washington. DC.

Nishi, Y., Morohoshi, T., Kawakami, M., Suzuki, K., Masumoto, T. (1982), in: *Rapidly Quenched Metals IV*. Vol, I: Masumoto, T., Suzuki, K. (Eds.), Sendai, Japan: The Jap. Inst. Metals, pp. 111—114.

Ogata, K., Lavernia, E., Rai, G.. Grant, N. J. (1986), *Internat. J. Rapid Solidification* 2. 21—35.

Ohnaka, I. (1985), *Internat. J. Rapid Solidification* 1, 219—236.

Ohnaka, I., Fukusaka, T., Tsutsumi. H. (1985), *Trans. Jap. Inst. Metals* 26, 52.

Ohring. M.. Haldipur, A. (1971), *Rev. Sci. Instrum.* 42, 530—531

Ostroumov, G. A. (1959), *Zhur. Tekh. Fiz.* 2. 2.

Pardoe, G, W. F.. Butler, E., Gelder, D. (1978), *J. Mater. Sci.* 13, 786—790.

Pavuna, D. (1981), *J. Mater. Sci.* 16, 2419—2433.

Pavuna, D. (1982), in: *Rapidly Quenched Metals IV*, Vol, I: Masumoto, T., Suzuki. K. (Eds.). Sendai. Japan: The Jap. Inst, Metals, pp. 81—84.

Peng, T. C., Sastry, S. M. L., O Neal, J. E. (1985a), *Metall, Trans.* 16 *A*, 1897—1900.

Peng, T. C., Sastry. S. M. L., O'Neal. J. E. (1985b), in: *Titanium Science and Technology*, Vol. 1: Lütjering. G., Zwicker, U., Bunk. W. (Eds.). Oberursel, Germany: Deutsche Gesellschaft für Metallkunde. pp. 389—396

Perel, J., Mahoney, J. F., Duwez. P., Kalensher, B. E. (1980), in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies* Ⅱ: Mehrabian, R., Kear, B. H., Cohen, M. (Eds.), Baton Rouge. LA: Claitor's Pub. Div., pp. 287—293.

Perel, J., Mahoney, J. F., Kalensher, B. E., Duwez, p. (1981), in: *Advances in Metal Processing*: Burke, J. J., Mehrabian. R., Weiss, V. (Eds.), New York: Plenum. pp. 79—89.

Pietrokowsky. P. (1963), *Rev. Sci. Instrum.* 34, 445—446.

Pond, R. B. (1958), *U. S. Patent. No.* 2825108.

Pond, R. B. (1959)., *U. S. Patent No.* 2879566.

Pond, R. B. (1961), *U. S. Patent No.* 2976590.

Pond, R. B., Maddin. R. (1969), *Trans. Met. Soc. AIME* 245, 2475—2476.

Pond, R. B., Maringer, R. E., Mobley, C. E. (1976), in: *New Trends in Materials Processing*. Metals Park. OH: ASM. p. 128.

Ponyatovsky, E. G. (1988), *Suppl. Trans. Jap. Inst. Metals* 29, 111—116.

Powell, J., Steen. W. M. (1982), *U. K. Patent Appln.* No. 2090 873 A.

Predecki, P., Mullendore, A. W., Grant. N. J. (1965), *Trans. Met. Soc. AIME* 233, 1581—1586.

Pamachandrarao, P., Banerjee, D., Anantharaman, T. R. (1970), *Metall. Trans.* 1, 2655—2657.

Ramachandrarao, P., Laridjani, M., Cahn, R. W. (1972), *Z. Metallkde.* 63. 43—49.

Raman, R. V., Patel, A. N., Carbonara. R. S. (1984), *Metal Powder Rep.* 39, 106—107.

Ray, R. (1979), *Internat. Patent Appln. No.* W 79/01054.

Ray, R., Clemm, P. C. (1986), *Titanium: Rapid Solidification Tech—ology*: Froes, F. H., Eylon, D. (Eds.), Warrendale, PA: The Metallurgical Soc., Inc., pp. 57—68.

Rechtin, M. D., Vander Sande, J. B., Baldo, P. M. (1978), *Scri. Metall*, 12. 639—643.

Reddy, G. S., Rao, P. V., Sekhar, J. A. (1986), *Internat. J. Rapid Solidification* 2, 37—45.

Rickinson, B. A., Kirk, F. A., Daries, D. R. G. (1981), *Powder Met*. 24, 1.

Ricks, R. A., Clyne, T. W. (1985), *J. Mater. Sci. Lett*. 4, 814—817.

Robertson, S. R.. Gorsuch, T. J., Adler, R P. I (1978), in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies*: Mehrabian, R., Kear, B. H., Cohen, M. (Eds.), Baton Rouge, LA: Claitor's Pub. Div., pp. 188—207.

Rosen, G., Avissar, J., Baram, J., Gefen, Y. (1986a), *Internat. J. Rapid Solidification* 2, 67—82.

Rosen, G., Avissar. J., Gefen, Y., Baram, J. (1986b), in: *Rapidly Solidifícd Materials*: Lee. P. W., Carbonara, R. S. (Eds.), Metals Park: ASM, pp. 9—13.

Rosen, G., Avissar, J., Gefen, Y., Baram, J. (1987), *J. Phys. E: Sci Instrum*. 20, 571—574.

Rowe, R. G., Amato, R. A. (1987), in: *Processing of Structural Metals by Rapid Solidification*: Froes. F. H., Savage. S. J. (Eds.), Metals Park, OH: ASM Internat., pp. 253—260.

Ruhl, R. C. (1967). *Mater. Sci. & Eng*. 1. 313—320.

Ruhl, R. C., Cohen, M. (1969), *Trans. Met. Soc. AIME* 245, 241—251.

Sakata, M.. Ishibachi, T. (1982), in: *Rapidly Quenched Metals IV*, Vol. I: Masumoto, T., Suzuki, K. (Eds), Sendai, Japan: The Jap. Inst, Metals, pp, 39—42.

Salli, I. V. (1958), *J. Inorg, Chem. (SSSR)* 3, No. 4, 136—150

Sankaran. K. K., Grant, N. J. (1980), *Mater. Sci. & Eng*. 44, 213—227.

Sarjeant, P. J., Roy, R. (1967), *J, Appl. Phys*. 38, 4540—4542.

Sastry, S. M. L., Peng, T. C., Meschter, P J., O'Neal, J. E. (1983), *J. Metals* 35, No. 9, 21—28.

Sastry, S. M. L., Meschter, P. J., O'Neal, J. E. (1984), *Metall. Trans*. 15*A*. 1451—1463.

Savage, S. J., Froes, F. H. (1984), *J. Metals* 36. No. 4. 20—33.

Sehaefer, R. J., Bendersky, L. A., Biancaniello, F, S. (1986), *J, Physique (Paris)* 47, C3-311-320.

Sepold, G., Becker, R. (1986), in: *Science and Technology of the Undercooled Melt*: Sahm, P. R., Jones, H., Adam, C. M. (Eds.), Dordrecht, NL: Martinus Nijhoff. p. 112.

Serita, Y., Ishikawa, T., Kimura, F (1970), *J. Jap. Inst, Light Metals* 20 No. 1, 1—6.

Sashadri, R. Krishna Rao, R. V., Krishnan, R. V.. Mallya, R. M. (1988), *J. Mater. Sci*. 23, 1637—1642.

Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., Cahn, J. W. (1984), *Phys. Rev*. Lett. 53, 1951—1953.

Shepelskii, N. V., Zhilkin, V. Z. (1969), *Soviet Powder Met. Mater. Ceram*. 10, 813—818.

Shingu, P, H., Ozaki, R. (1975), *Metall. Trans*. 6*A*. 33—37.

Shingu, P. H., Shimomura, K., Ozaki, R. (1979), *Trans, Jap. Inst. Metals* 20, 33—35.

Shingu, P. H., Takamura. J., Kawashima. M. (1968). *Suiyokai-Shi* 16. 472.

Singer, A. R. E. (1968), *British Patent No*. 1 262 471.

Singer, A. R. E. (1970), *Metals & Materials* 4. 246—257.

Singer, A. R. E. (1978), *British Patent No*. 1517283.

Singer, A. R. E. (1982), *Powder Met*. 25, 195.

Singer, A. R. E. (1983), *Materials & Design* 4 892.

Singer, A. R. E., Kizakurek, S. E. (1976), *Metals Technol*. 3, 565—570.

Singer, A. R. E., Roche, A. D. (1977), in: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Vol. 9: Hausner, H. H., Taubenblaut, P. V. (Eds.), Princeton, NJ: MPIF, pp. 127—140.

Singer, A. R. E., Roche, A. D. (1980), *Powder Met*. 23, 81.

Smith, P, (1985), *Metal Powder Rep*. 40, 159—161.

Soderhjelm, H. Mandal, L. (1985), in: *Rapidly Quenched Metals V*: Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Sci, Pub., B. V., pp. 107—110.

Steen, W. M. (1985), *Metals & Materials* 1, 7:0.

Steinberg, J., Lord, Jr., A. E., Lacy, L. L., Johnson, J. (1981), *Appl. Phys. Lett.* 38, 135—137.

Stewart, O. M., Maringer, R. E., Mobley, C E. (1974), *U. S. Patent No.* 3812901.

Strachan, R. W. (1967), Sc. D. Thesis, M. I. T.. Cambridge, MA.

Strange, E, A., Pim, C. H. (1908), *U. S. Patent No.* 905 758.

Strutt, P, R., Kurup. M., Gilbert, D. A. (1980), in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies II*: Mehrabian, R., Kear. B. H., Cohen, M. (Eds.), Baton Rouge, LA: Claitor's Pub. Div.. pp. 225—236.

Suryanarayana, C. (1980), *Rapidly Quenched Metals: A Bibliography* 1973—1979. New York: IFI Plenum.

Suryanarayana, C., Anantharaman, T. R. (1970), *J. Mater. Sci.* 5. 992—1004.

Suryanarayana, C., Jones, H. (1988), *Internat. J. Rapid Solidification* 3, 253—293.

Sutcliffe, P. W., Morton, P. H. (1976), in: *Advanced Fabrication Techniques in Powder Metallurgy and Their Economic Implications. AGARD Conf. Proc. No.* 200, *Paper SC*. 3: see also (1981), *Metal Powder Rep.* 36, 84.

Takeshita, K., Shingu, P. H. (1983), *Trans. Jap. Inst. Metals* 24, 529.

Takeshita, K., Shingu, P. H. (1986), *Trans. Jap. Inst. Metals.* 27, 141.

Taylor, G. F. (1924), *Phys. Rev.* 32, 655—660.

Tenwick, M. J., Davies, H. A. (1984), *Mater. Sci. & Eng.* 63. L1—L4,

Tonejc, A., Boncfacic. A. (1969). *Trans. Met. Soc AIME* 245, 1664.

Tracey, V, A., Cutler, C. P. (1981), *Powder Met.* 24, No. 1, 32.

Tucker, T. R., Ayers, J. D. (1980), in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies II*: Mehrabian, R., Kear, B. H., Cohen. M. (Eds.) Baton Rouge, LA: Claitor's Pub. Div., pp. 206—211.

Tuli, M., Strutt, P. R., Nowotny, H., Kear. B. H. (1978), in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies*: Mehrabian, R., Kear, B. H., Cohen, M. (Eds.), Baton Rouge, LA: Claitor's Pub. Div.. pp. 112—116.

Tutzauer, H, Esquinazi, P., De La Cruz, M. E., De La Cruz, F. (1980), *Rev, Sci, Instrun.* 51, 546—547.

Unal, A. (1990), *Internat, J. Powder Met.* 26, 11—21.

Vincent, J. H., Herbertson, J. G., Davies, H. A. (1982), in: *Rapidly Quenched Metals IV*, Vol, I: Masumoto, T., Suzuki, K. (Eds.), Sendai, Japan: The Jap. Inst. Metals. pp. 77—80.

Vinet, B., Cortella, L., Favier, J. J., Desré, P. (1991), *Appl. Phys. Lett.* 58, 97.

Von Allmen, M. (1983), in: *Glassy Metals II*: Beck, H., Güntherodt, H. -J. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag. p. 261.

Von Allmen, M., Huber, E., Blatter, A., Affolter, K. (1984), *Internat. J. Rapid Solidification* 1, 15—25.

Wahlster, M., Stephan, H., Ruthard, R. (1980), *Powder Met. Internat.* 12, 173—177.

Wang, R. (1970), *Rev, Sci. Instrun.* 41, 1233—1234.

Warrington, D. H., Davies, H. A. Shohoji, N. (1982), in: *Rapidly Quenched Metals IV*. Vol I: Masumoto, T., Suzuki, K. (Eds.), Sendai, Japan: The Jap. Inst. Metals. pp. 69—72.

Wentzell, J. M. (1974), *J. Vac. Sci. & Tech.* 11. 169—171.

Whang, S. H. (1984), *J. Metals* 36. No, 4, 34—40.

Whang, S. H., Giessen, B. C. (1983), in: *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies III*: Mehrabian. R. (Ed.). Gaithersburg. MD: National Bureau of Standards. pp. 439—442.

Willens, R. H., Beuhler, E. (1966), *Trans. Met. Soc. AIME* 236, 171—174.

Williams, C. A., Jones, H. (1974), *Metals Technol.* 1, 202—203.

Wood, J. V., Boulby, K. A. (1985), *Metal Powder Rep.* 41, 299—301.

Yamaguchi, T., Narita, K. (1977), *IEEE Trans. Magn. MAG*-13. 1621—1623.

Yeh, X. L., Samwer. K., Johnson, W. L. (1983), *Appl. Phys. Lett.* 42, 242—244.

Zberil, J., Posedel, Z. (1970), *Z, Metallkde*. 61, 214—217.

## 一般阅读资料

Anantharaman, T, R., Suryanarayana, C. (1987), *Rapidly Solidified Metals: A Technological Overview*. Aedermannsdorf

(Switzerland): Trans. Tech. Publ.

Cahn, R. W. (1983), in: *Physical Metallurgy*, *Vol*. 2. 3rd ed., Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.), Amsterdam: Elsevier Sci. Pub., pp. 1779—1852.

Cochrane, R. W., Ström-Olsen, J. O. (Eds.) (1988), *Rapidly Quenched Metals* 6. London and New York: Elsevier Appl. Sci.

Herman, H. (Ed.) (1981), *Ultrarapid Quenching of Liquid Alloys*, Vol. 20; *Treatise on Materials Science and Technology*, New York: Academic Press.

Jones, H. (1982), *Rapid Solidification of Metals and Alloys*, Monograph No. 8. London: The Institution of Metallurgists.

Mehrabian, R., Parrish, P. A. (Eds.) (1988), *Rapid Solidification Processing*: *Principles and Technologies IV*. Baton Rouge. LA: Claitor's Pub. Div.

Sahm, P. R., Jones, H., Adam, C. M. (Eds.) (1986), *Science and Technology of the Undercooled Melt*. Dordrecht, NL: Martinus Nijhoff.

Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.) (1985), *Rapidly Quenched Metals V*. Amsterdam: Elsevier Science Pub., B. V.

Suryanarayana, C. (1980), *Rapidly Quenched Metals*: *A Bibliography* 1973—1979, New York: IFI Plenum.

# 3 激光表面改性

**Barry L Mordike**

Institut für Werkstofflunde und Werkstofftechnik,

Technische Universitat Clausthal,

Clausthal-Zellerfeld, Federal Republic of Germany

(欧阳家虎 译)

## 目 录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $A$ | 吸收系数 |
| $C_A$，$C_B$ | 平衡溶解度 |
| $C_L$，$C_S$ | 液相与固相分数 |
| $D$ | 扩散常数 |
| $G$ | 温度梯度 |
| $I_0$ | 强度 |
| $K_0$ | 分配系数 |
| $T$ | 温度 |
| $T_m$ | 熔点 |
| $\varepsilon$ | 淬火速率 |
| $\Gamma$ | 吉布斯-汤姆孙（Gibbs-Thomson）系数 |
| $HV_0.n$ | 在 0.$n$ kg 的载荷下测得的显微硬度 |
| NdYAG | 钕铝石榴石 |

·p.113·

## 3.1 引　　言

在工业上采用激光器进行材料的切割和焊接已有几年应用的历史了。近来，随着高功率激光器（不仅有 $CO_2$ 激光器，而且有钕铝石榴石（NdYAG）激光器和 excimer 激光器的出现，在零部件表面开展激光表面改性技术的研究已引起了人们广泛的注意。把激光表面处理引入工业应用存在着三个方面的问题：（1）获得一种能够抵抗机械载荷、化学腐蚀等服役条件的表层结构；（2）开发能处理复杂形状零部件的激光加工系统；（3）弄清激光表面处理可能对零部件的整体性能产生的有害影响，例如残余应力对疲劳寿命和激光处理经济性的影响。虽然如此，但在工业上激光表面处理已成功地获得了某些应用，尽管这些应用主要是针对昂贵的零部件，如涡轮叶片（Mac Intyre，1986）、轮船的柴油机缸套（Amende，1990）等。

本文讨论了 $CO_2$ 激光器在材料表面处理方面的应用。本文主要涉及三个方面：激光加工的基本原理、零部件的激光表面处理、激光处理表层和零部件的性能。激光表面处理的某些一般特性在第二章第 2.5 节中已作了讨论。

## 3.2 基 本 原 理

在所有激光加工应用的初始阶段均涉及到激光辐照与材料的耦合问题。激光表面处理的应用对象大多数是金属材料，金属的电子可保证把激光能量传递给晶格点阵。光子被材料吸收后使电子受到激励而进入高能状态。如果入射激光束的能量不足以发射一个电子的话，那么它把能量传递给晶体点阵和点阵缺陷，从而增加了点阵原子的振动或材料的温度。有许多影响光子能量与热能之间转换总效率的因素存在，首先是材料对光子的吸收问题。由于材料对激光束的反射或等离子体的形成等原因，可能会出现能量的损失。

### 3.2.1 反射与吸收

·p.114·

在激光材料加工的许多应用中，材料表面对激光束的反射损失往往是能量转换总效率的制约因素。吸收系数 $A=1-$反射系数。对于已知光强为 $I_0$（$W/m^2$）的人射光束来说，其热效应为 $AI_0$。虽然现在已经存在几种计算材料表面对激光束的反射系数的方法（Johnson 和 Christy，1975；Shavarew 等，1978），进而推算出吸收系数 $A$ 的方法，但是最简单的途径是在激光激励过程中直接测量吸收系数 $A$。图 3-1 所示为某些金属的吸收系数 $A$ 与激光波长之间的关系曲线。图中也给出了 $CO_2$ 激光器、NdYAG 激光器和 excimer 激光器的波长。显而易见，金属对波长为 10.6$\mu$m 的 $CO_2$ 红外激光的吸收系数要大大低于金属对 NdYAG 激光和 excimer 激光的吸收系数。对于金属 Cu 和 Al 来说，这种现象更加明显。材料表面的吸收系数与激光波长之间的关系曲线说明在某些应用中采用

NdYAG 激光器和 excimer 激光器来处理材料效果会更好。既然现在已能获得高功率的 NdYAG 激光器和 $CO_2$ 激光器，因而这种可能性是可以实现的。

### 3.2.2 提高吸收系数的方法

#### 3.2.2.1 预热

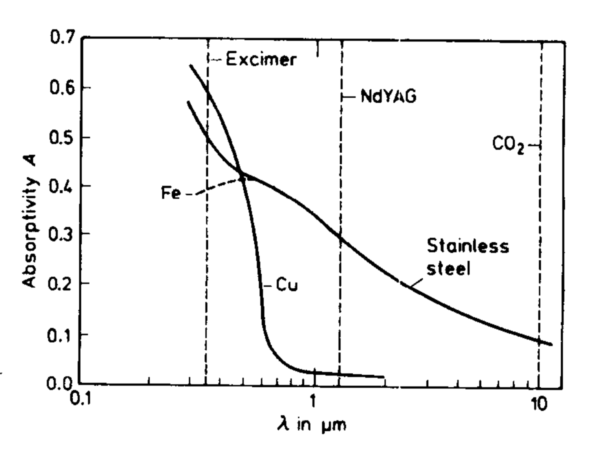



图 3-1 材料对激光的吸收系数与激光波长之间的关系曲线

在激光材料加工的许多应用中（尤其是对 $CO_2$ 激光器来说），提高材料表面对激光的吸收系数是很必要的。由于材料对激光的吸收系数 $A$ 通常随温度的升高而增大，所以采用传统热源对材料进行预热处理可以改善激光处理的效率。除此之外，预热还有其它优点。

#### 3.2.2.2 表面涂层

氧化物涂层或特意设计的涂层同金属基体相比具有明显不同的化学成分。如果给定光学常数的话（Heavens，1965），就可以计算出材料表面对激光反射率的变化情况。这种效应也取决于激光的波长。尽管如此，已发现了几种涂层对 IR 激光波长的吸收来说是成功的。

#### 3.2.2.3 表面粗化

我们已观察到，表面形貌对材料的吸收系数有影响。采用喷砂或（金钢）砂布来粗化表面可使材料的吸收系数 $A$ 增加 30%的量级。吸收系数的这种增加在高温下消失。表面粗化后所观察到吸收系数的改善可能是由于粗化使材料表面形成了表而缺陷，而不是由于本身的表面形貌所致。在高温下缺陷消失使这种效应不再出现（Weiting 和 De Rosa，1979）。

材料表面形成的等离子体使材料对激光能量的耦合率急剧增大。但如果激光功率太高的话，等离子体会从表面蒸发，从面有效地抑制了材料表面对入射光束的吸收。

## 3.3 $CO_2$ 激光器的应用

根据激光能量密度和相互作用时间的大小，图 3-2 给出了激光器在材料加工方而的应用领域。激光表面处理的应用位于图中从相变硬化至冲击硬化的范围之内。材料表面激光相变硬化和激光熔化取决于材料对热的吸收，而在激光冲击硬化过程中激光脉冲诱发了一种弹性波，它使材料发生了局部的塑性变形。

在激光表面处理工艺中，重要的工艺参数是激光能量密度和相互作用时间。针对所要求的不同应用领域，在选择激光工艺参数时存在着不同的临界条件。图 3-3 和图 3-4 所示说明了这一点。

·p.115·

这些图给出了光斑直径为 10mm 的激光束在不同的能量密度和相互作用时间条件下照射时材料表层的温度分布曲线。这些计算结果是经简化成一维热流模型而计算得出的。

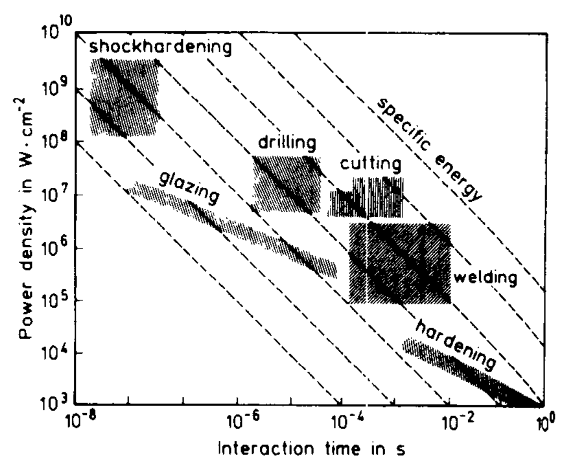



图 3-2 根据激光能量密度和相互作用时间绘制的激光应用图

图 3-3 显示了当相互作用时间为 1s 时铸铁表面在三种不同的激光能量密度条件下处理所获得的温度分布曲线。

显然，当相互作用时间为 1s 时，对材料表面进行激光处理所采用的功率密度值存在一个界限。在采用最高的激光功率时，材料表面蒸发层的厚度为 40μm。降低激光输入的能量密度会降低温度梯度，也会减小激光处理层的深度。图中的虚线代表了铸铁的熔点。在较高的能量密度下，可获得约 2mm 深的熔化层；但在较低的能量密度下，熔化深度只有大约 1mm；在更低的能量密度（$P/A = 1273\text{W/cm}^2$）下处理时，材料表面没有发生熔化。图 3-4 所示为相互作用时间对材料表层熔化深度的影响。文中选取了在低的能量密度条件下进行这一试验。增加激光束与材料表面的相互作用时间，使得材料

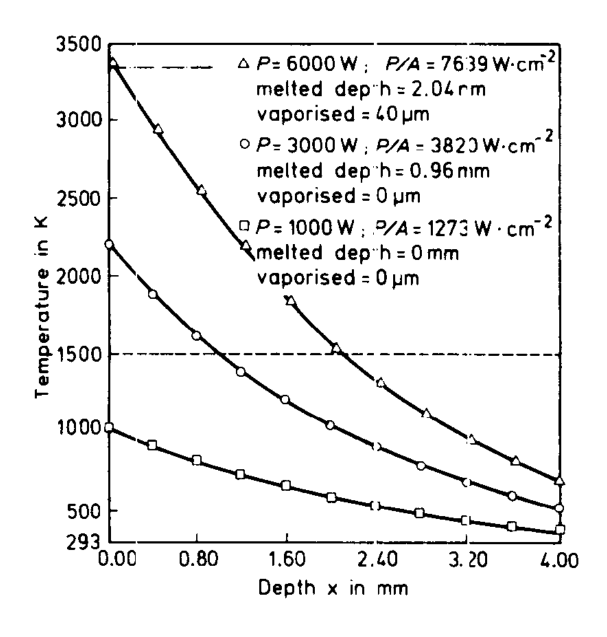



图 3-3 相互作用时间保持一定时铸铁表面激光处理层在不同能量密度条件下的温度分布曲线

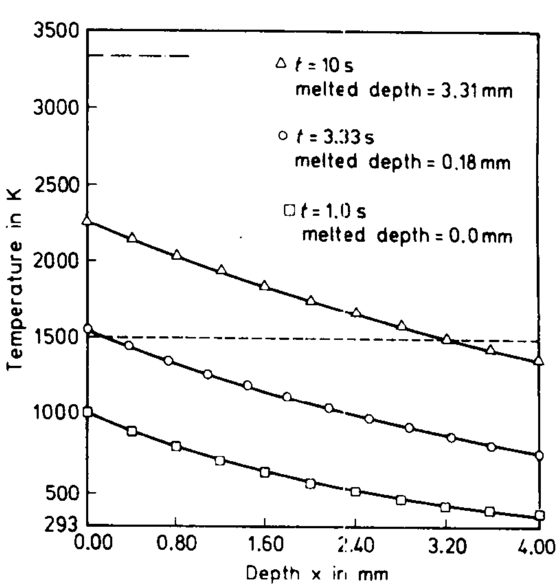



图 3-4 激光能量密度保持一定时铁在不同相互作用时间下激光处理表层的温度分布曲线

表层的温度分布曲线向高温区域移动。从以上分析可得出如下结论：在高的能量密度下，材料的熔深由表面的蒸发现象来控制。对要求较深的处理层来说，适宜采用较长的相互作用时间和较低的能量密度。采用其它种类的低能量密度热源来处理会比激光处理更廉价，可以获得理想的处理效果。对那些要求相对薄一些的处理层来说应用激光束来处理可能更合适。

## 3.4 激光表面改性的工艺方法

可以开展下列几方面的激光表面处理工艺：

- 铁基合金表面的激光相变硬化；
- 激光表面熔化；
- 激光表面合金化；
- 激光表面熔覆；
- 激光表面非晶化。

·p.116·

### 3.4.1 铁基合金的激光相变硬化

铁基合金表面的激光相变硬化包括奥氏体化和自淬火过程。为便于讨论，假定激光束能量全部被工件吸收，工件的尺寸足够大能保证工件自淬火。激光加热是一种包含短时间奥氏体化过程在内的快速加热过程。在随后的快速冷却过程中，材料的硬化取决于工件奥氏体化的程度。因此，材料表面激光相变硬化的结果明显不同于那些采用普通硬化工艺所获得的结果。这可以用时间-温度-奥氏体化程度曲线来加以描述（见图 3-5）（Orlitsch 等 1973 年试验所得）。对于所选择成分的某种低铬钢来说，图中显示出均匀的奥氏体、不均匀的奥氏体、铁素体+珠光体+奥氏体等几个区域。很显然，快的加热速度可有效地促使材料的相变温度移向较高的温度区域。相变温度增大的范围可达 100—150℃。在 $A_3$ 温度以上停留的时间很短，因而限制了材料内碳的扩散和碳化物的溶解，从而形成了一种不均匀的结构。

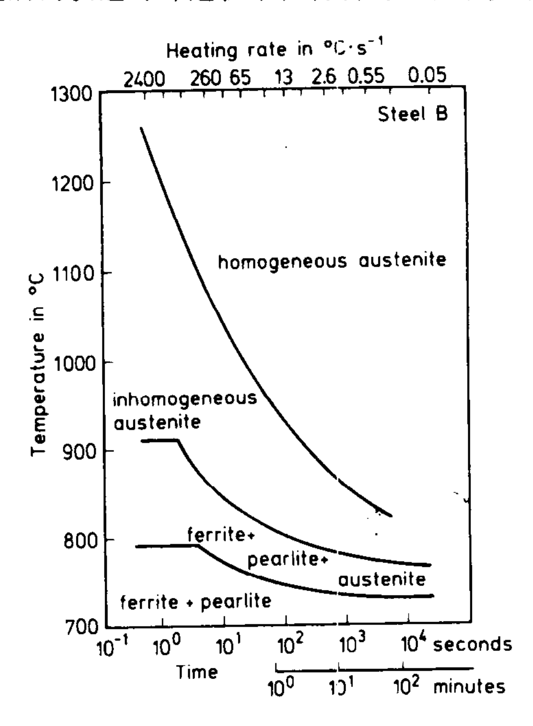



图 3-5 低铬钢的奥氏体化温度-时间曲线（Orlitsch 等，1973）

在讨论材料表面激光相变硬化的适应能力时，原始组织状态是很重要的。原始组织的不均匀性、粗大的碳化物或珠光体均不利于奥氏体的均匀化。从理论上讲，采用激光相变硬化来处理的合金，除对其成分有要求外，还应该对其组织有明确规定。

实际上，激光束必须通过聚焦而形成所要求尺寸的光斑。在某些情况下，为获得具有均匀能量分布的矩形光斑需要采用特殊的聚焦镜片。激光束仅与材料表面相互作用很短的时间，因此光束必须准确地以一个恒定的速度移开。激光相变硬化的深度和温度分布曲线取决于所选择的激光能量密度和光斑扫描速度。这种激光相变硬化方法可适用于所有受快速加热效应控制的具有马氏体相变特征的材料。同具有高含量的铁素体或稳定

碳化物的材料相比，含有大量的珠光体或能通过热处理强化的钢或铸铁更适合于采用激光相变硬化。图 3-6 给出了材料激光处理表层不同深度处的加热曲线。这些加热曲线取决于激光能量密度。

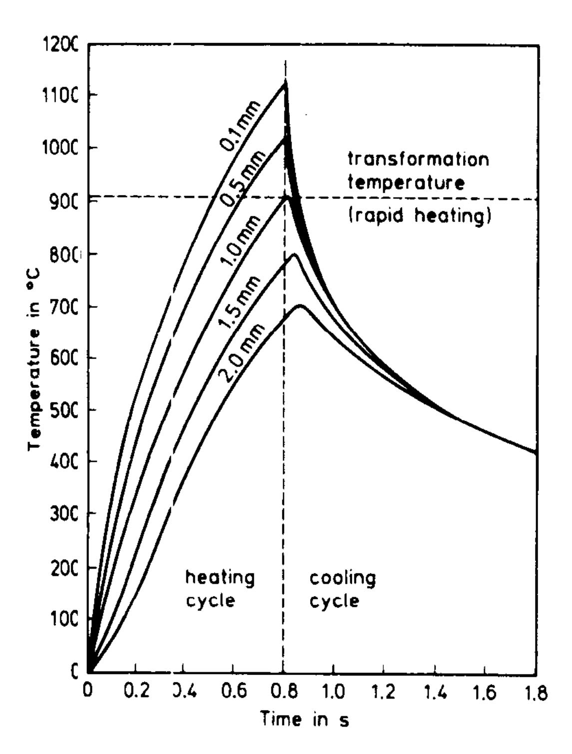



图 3-6 材料表面激光处理层不同深度处的加热曲线

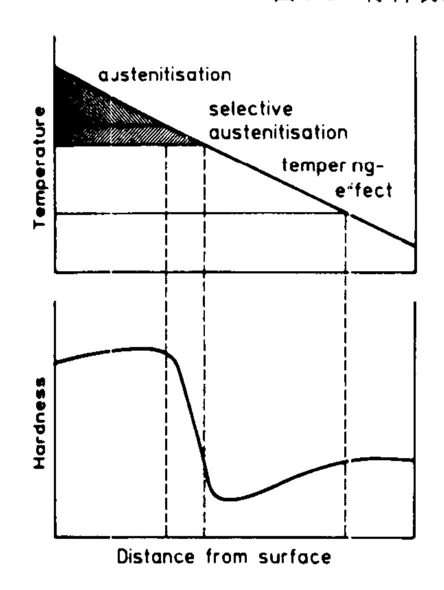



图 3-7 在给定的加热速率下材料表层不同深度处的显微组织变化

图 3-7 示意地给出了材料表面激光硬化区的性质。如果采用较高能量密度的话，不仅在材料表面与心部之间存在较大的加热速度差别，而且在加热速度较高的部位还存在着更大程度的相变温度向高温区域的漂移。图 3-8 所示为激光相变硬化灰口铸铁表层的硬度分布曲线。现在，激光相变硬化已经被成功地应用到碳素钢、合金钢、工具钢、表面渗碳钢和铸铁等材料的表面处理上（Amende，1990）。

### 3.4.2 激光表面熔化

要想改善材料表面的一种或多种性能的话，就需采用涉及到表面熔化的激光处理工艺。对于铸造材料来说，重熔处理可以使表面的铸造缺陷（例如，气孔及铸体的不连续面等）得以消除。激光表面熔化的主要原理是通过快速凝固过程而使表面获得更好的性能。激光表面熔化所获得的淬火速度可以和其它技术（例如，熔体旋转法和粉末雾化法等，Pond 等，1976；Lawley，1977）相媲美。因此，激光表面熔化的目的是在整体材料表面制备出类似快速凝固粉末和条带的改性层。

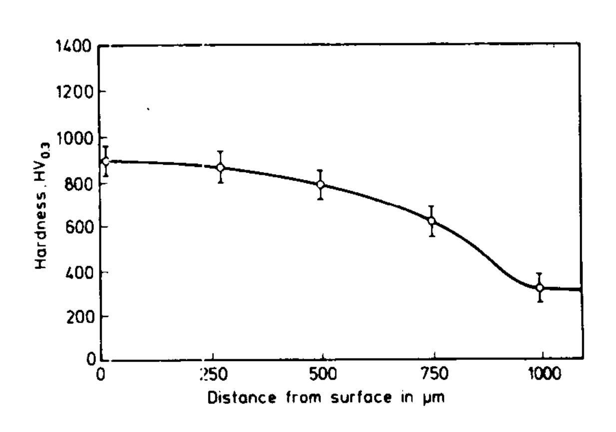



图 3-8 灰口铸铁表面激光相变硬化层的硬度分布曲线

### 3.4.3 成分的影响

快速淬火不仅影响到相的性质及稳定区间，而且影响到相的尺寸、形态及其分布特征。其最终的组织结构取决于激光处理的工艺参数及系统的性质，所产生的相可能是非晶化的或晶化的（稳定的或者亚稳定的）。同时，激光处理后所形成固溶体的稳定区域可能存在一种扩展固溶现象。

·p.118·

平衡相图只能用于预测激光表面处理后可能出现的结果。

图 3-9 所示的平衡相图显示了一种二元共晶合金体系在所选择的温度 $T_1$ 条件下体系自由能与成分之间的关系及由此得出的固溶度极限值。通过切线法定义了最终稳定固溶体 α 相和 β 相的平衡固溶浓度 $C_A$ 和 $C_B$。液相和固相自由能曲线的交点显示出对应的 α 相和 β 相的可能的最大亚稳定固溶度。$C_C$ 和 $C_D$ 位置给出了著名的 $T_0$ 曲线。它代表了最高的液固界面温度，在此温度下固液溶质分配系数是 1（Jones，1973）。一般来说，对无溶质分配的凝固过程（溶质淹没过程）采用进一步的动力学过冷是必需的。如果可能出现非晶结构的话，必须避免出现扩展固溶体。图 3-10 显示了在成分为 $C_L$ 的液固界面上从液相中所形成固溶体的成分范围。在图 3-10（a）条件下，可能出现无溶质分配的凝固，但在图 3-10（b）条件下不出现这种情况（Boettinger，1981）。事实上，凝固过程进行的方式取决于凝固的动力学条件及凝固前沿推移的速度。这取决于激光束相对于工件移动的速度。在激光熔化的条件下，晶体的生长通常是以存在偏析的胞状晶和枝晶的机制出现的。在足够高的长大速率下，凝固前沿可能维持平面晶和以无偏析的生长方式进行。出现这种凝固的条件是生长速度

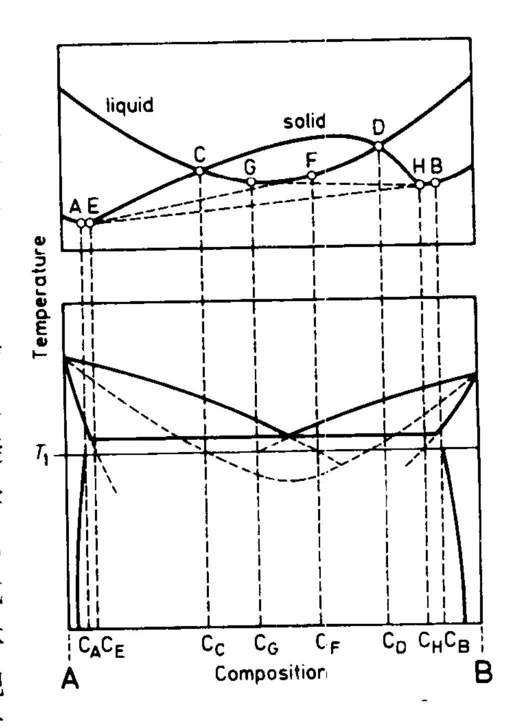



图 3-9 在温度 $T$ 下自由能与合金成分之间的关系

超过 $D\Delta T/\Gamma K_0$。其中 $\Gamma$ 是吉布斯-汤姆孙系数（即界面能与熔化熵之间的比值），$D$ 是扩散系数，$\Delta T$ 是液相与固相之间的温度差，$K_0$ 是溶质分配系数（Coriell 和 Skeraka，1980）。采用激光束或电子束来处理，获得这样大的生长速度是可能的。

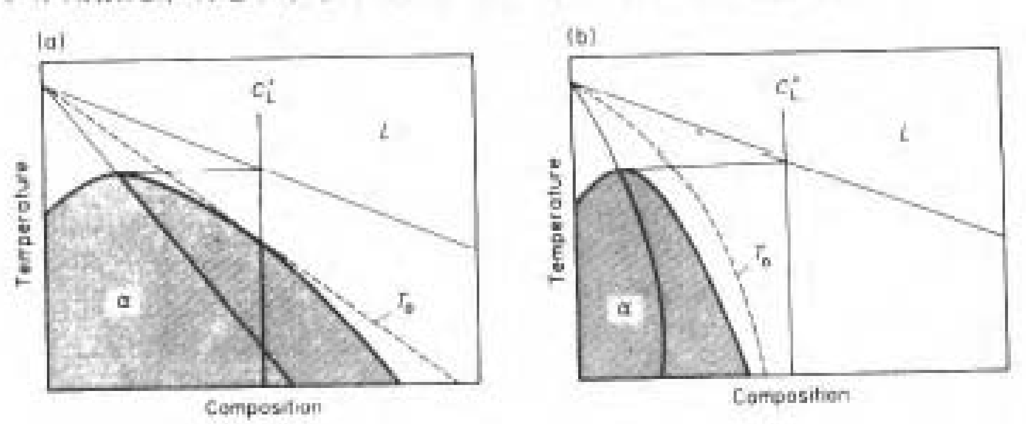



图 3-10　阴影部分显示了在不同的液固界面温度条件下成分为 $C_L$ 的界面处从液相中所形成固溶体的固溶度 $C_s$ 的范围。在（a）条件下可能出现无偏析的凝固，在（b）条件下不出现

·p.119·

在激光表面熔化条件下产生的组织是许多过程交互作用的结果。其形核方式既可以是在熔池底部非均匀形核及熔池内部非均匀形核，也可以通过均匀形核来进行。因此，材料的凝固存在着许多不同的可能的生长形式。在图 3-11（a，b，c）中给出了不同形核方式的例子（Bergmann 等，1984）。

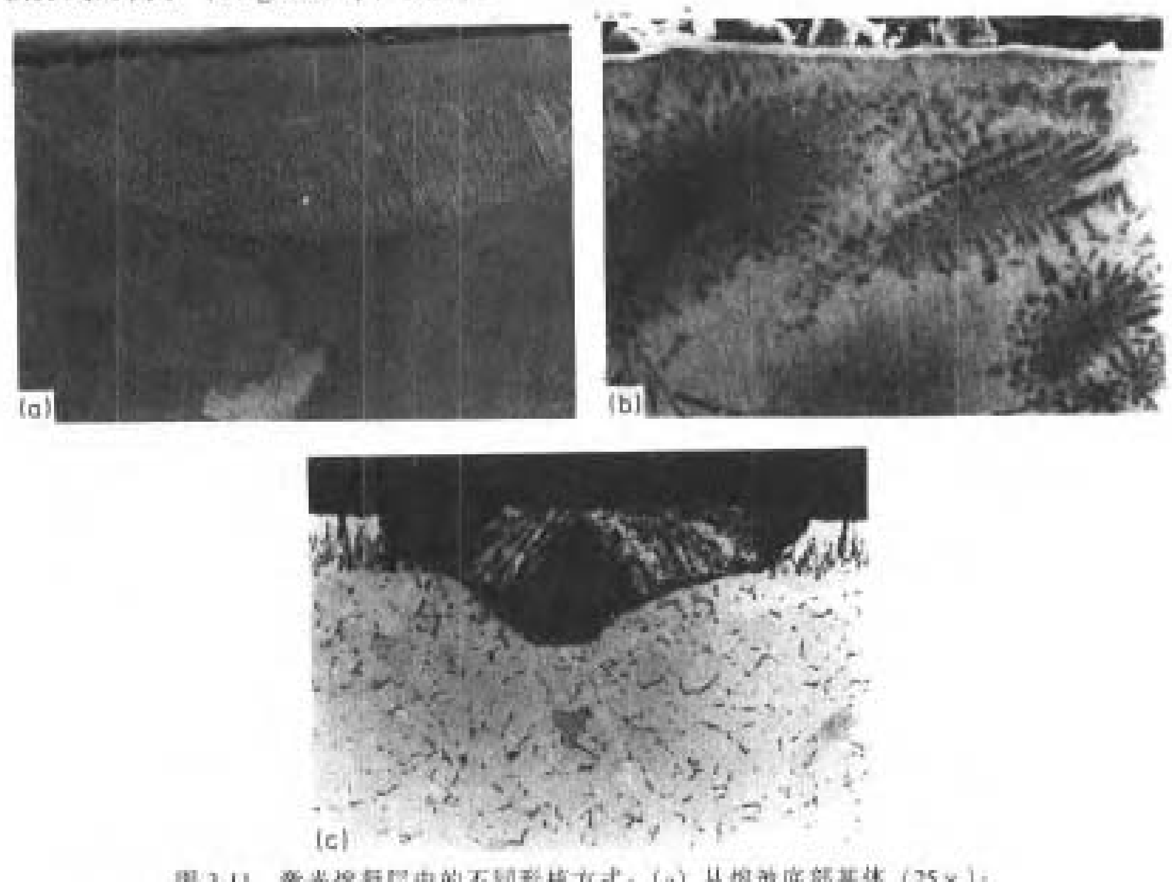



图 3-11　激光熔凝层中的不同形核方式：（a）从熔池底部基体（25×）；（b）在熔池中（100×）；（c）从熔池表面（50×）

凝固行为主要受三个参量的影响：淬火速度 $\varepsilon$、凝固速度 $R$ 及温度梯度 $G$。这三个参数通过表达式 $\varepsilon = R \times G$ 联系在一起。在激光表面熔化过程中，温度梯度除取决于静态脉冲和移动速度以外，还取决于激光能量密度和凝固速度。图 3-12 显示出当保持凝固速度不变时，增大激光能量密度对熔凝层组织的影响。

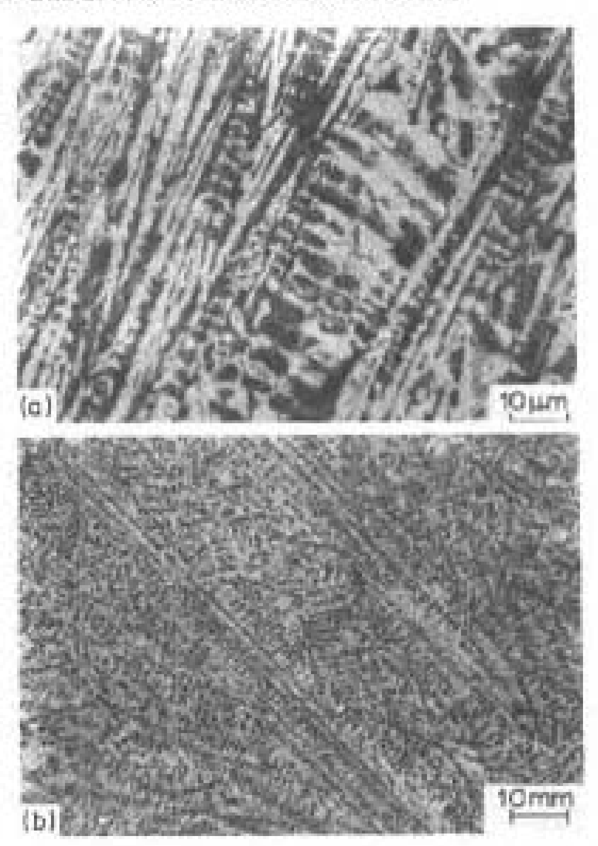



图 3-12 当扫描速度保持不变时激光能量密度对 Fe-13%Cr-2.1%C 钢熔凝层组织的影响：(a) 低能量密度；(b) 高能量密度



图 3-13 (a, b, c, d) 显示了当激光能量密度保持不变时，增大凝固速度对激光熔凝层组织的影响。晶体的生长方式逐渐从接近平面晶转变成胞状晶，继而变成枝晶生长方式。与此相对应，所获得的机械性能也是不同的。

### 3.4.4 铸铁的激光表面熔化

Fe-C 合金可以按照亚稳定的 $Fe\text{-}Fe_3C$ 相图或稳定的 Fe-石墨平衡相图进行凝固。渗碳体和石墨的相对稳定性受合金组分的影响。大多数的铸铁是灰口铸铁，在珠光体或铁素体的基体中含有石墨相。正如实践中所用的激冷（硬化）法生产铸铁工艺一样，增大冷却速度有利于渗碳体的形成。如果灰口铸铁表面被熔化的话，熔化层迅速凝固，形成了由奥氏体和渗碳体组成的莱氏体组织。激光表面改性层的性能（特别是耐磨性）和强度均要大大高于未处理的灰口铸铁。因此，简单的激光表面熔化工艺可以把性能相对较差的廉价材料转变成性能优良的材料。采用铸铁能制成的许多零部件（例如凸轮随动件、闸轮、支架、发动机部件、凸轮轴及汽缸套等）。虽然这些零部件所承受的载荷及服役条件是很不相同的，但是激光表面熔化均能明显地改善它们的耐磨性。图 3-14 (a)

和（b）分别显示出激光熔凝片状石墨灰口铸铁和球墨铸铁所形成的组织结构。

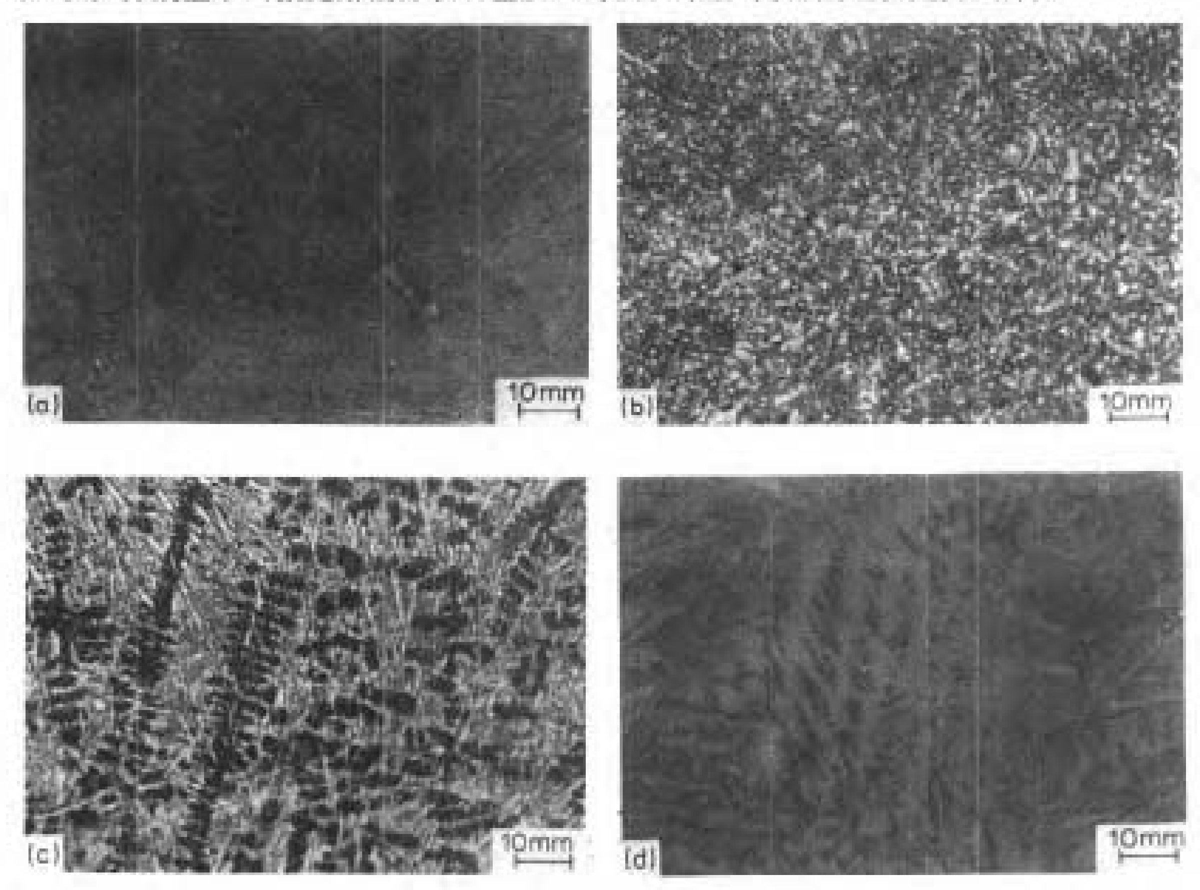



图 3-13　当温度梯度保持不变、增大凝固速度时片状铸铁表面激光熔凝处理所获得的不同组织特征：（a）最低的凝固速度；（b）最高的凝固速度

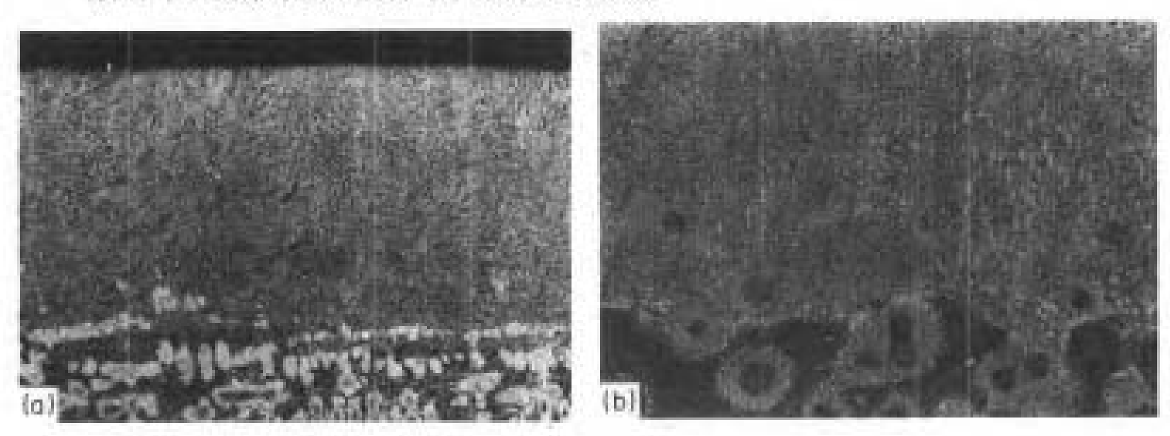



图 3-14　片状灰口铸铁及球墨铸铁表面激光熔凝层的组织（100×）：
（a）片状灰口铸铁；（b）球墨铸铁

·p.121·

从图 3-15 中可以看出，激光熔凝层的厚度和硬度取决于激光熔化的工艺条件。热影响区的性质既取决于激光工艺参数，又取决于试验所用铸铁的类型（例如，珠光体型或铁素体型）。热影响区内会出现马氏体组织，在冷却过程或随后的磨削加工中这种马氏体组织会诱发裂纹。在通常情况下，为避免形成马氏体需要在激光处理之前将基体预热至 350℃以上。

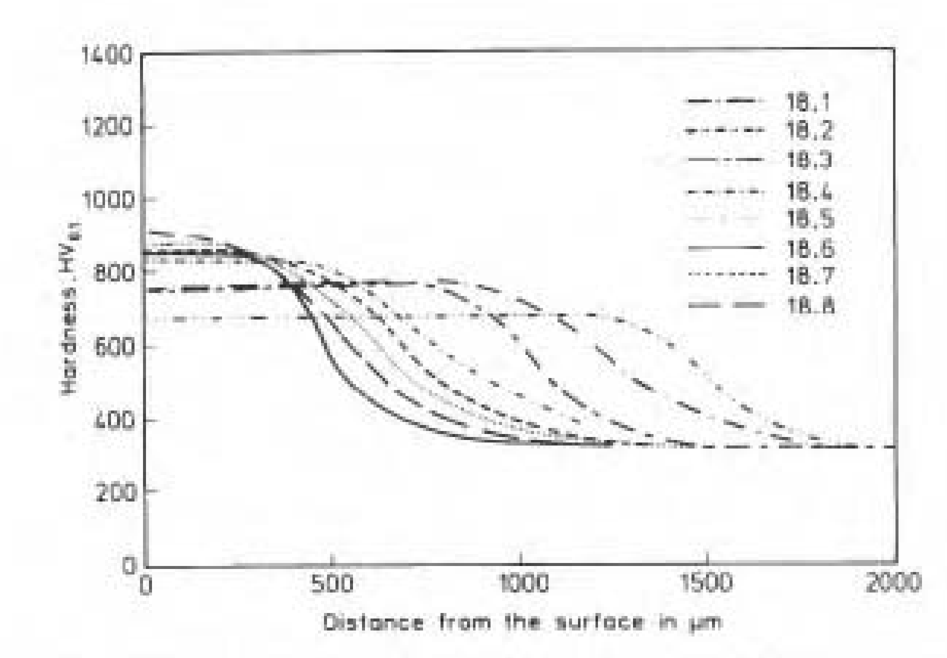



图 3-15　在不同激光工艺参数条件下片状灰口铸铁表面激光熔凝层的硬度分布曲线

### 3.4.5　Al-Si 合金的激光表面熔化

在汽车及其相关工业中铝硅合金广泛用作铸造合金，尤其是 Al-13Si 和 Al-（8Si + 3Cu）铝硅合金。这些合金通过硅和初生铝相的共晶析出得以强化。硅相是粗大的，呈针状。为改善铝硅合金的性能，通常添加钠元素到熔池中以改善硅相的形态。通过快速的冷却也可以获得类似的效果。

·p.122·

在经变质的或未变质处理的 Al-Si 合金表面进行激光熔化处理均产生了很细小的共晶组织（Pelletier 等，1989，Mordike，1989）。图 3-16 给出了未经过变质处理的 Al-13Si 合金激光表面熔凝层的形貌。铝硅合金表面用网板状线条覆盖，可以分辨出单一的激光扫描道。在激光处理过程中没遇到困难。采用矩形线状光斑代替点光斑可以提高材料对激光的耦合率和激光熔凝层的表面质量。图 3-17 显示了对应图 3-16 中 Al-13Si 合金表面激光熔凝层的硬度分布曲线。

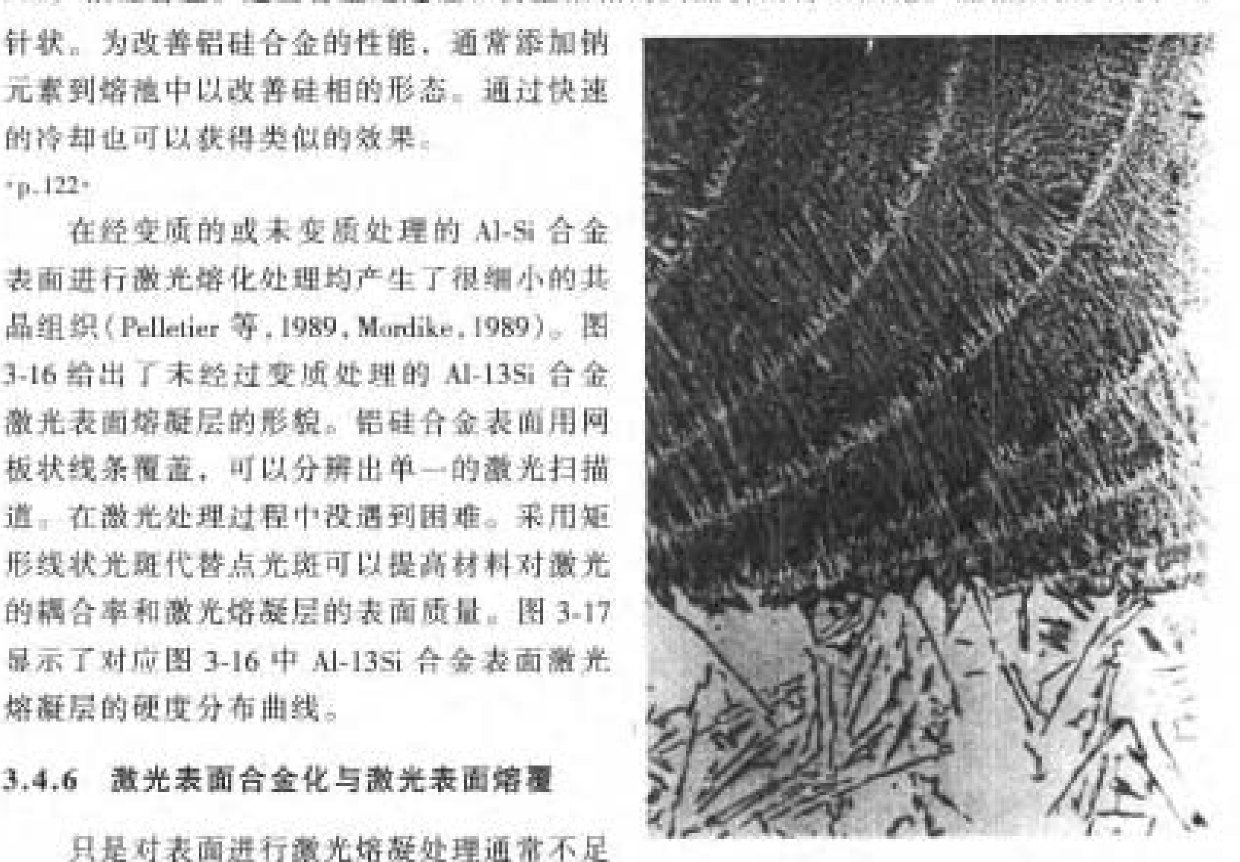


图 3-16　铝-硅合金表面激光熔凝层的组织形貌（50×）

### 3.4.6　激光表面合金化与激光表面熔覆

只是对表面进行激光熔凝处理通常不足以提供所需要的性能。因此，改变材料表面的成分是很必要的。如果改变成分是通过在

激光表面熔化期间把合金元素固熔在整体材料来完成的话，那么就把它称作激光合金化。激光弥散硬化是把难熔的粒子溅入激光熔化表面层中。如果这样仍不能满足性能要求，则需要对表面进行熔覆，即把一种与基材成分不同的合金熔覆在表面上。这种工艺很类似于用标准焊接工艺在材料表面形成堆焊层。当采用激光器来完成这一工序时，就被称为激光熔覆。

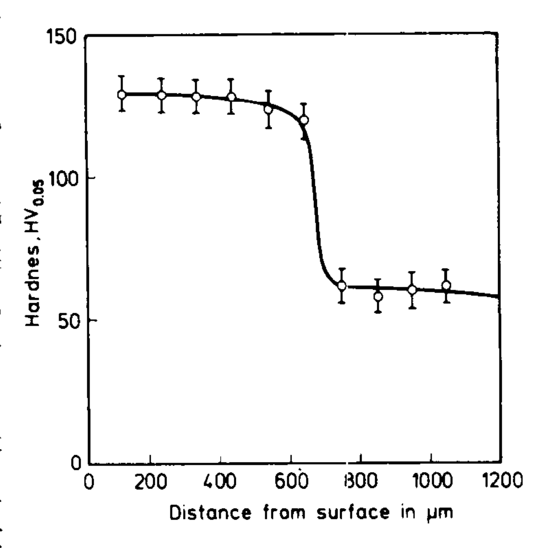



图 3-17 对应于图 3-16 中铝硅合金表面激光熔凝层的硬度分布曲线

当工艺过程很相似时，我们把这些技术放在一起讨论是很方便的。把预置在表面上的合金层通过激光熔化熔入材料表层内（激光合金化）或以最少的基材熔化而在表面形成涂层（激光熔覆）的方法均可以引起表层成分的变化。这些工艺通过两个阶段来完成，包括首先在表面预置涂层及随后的激光处理。预置涂层可以通过热喷涂、电沉积或在表层添加薄片材料的方法来完成，例如选择预置涂层的厚度要便于在激光熔化所需深度的涂层时，涂层与基体之间的相互混合能提供表层所需要的成分。另外一种可供选择的方案是，在材料表面被激光熔化的同时添加合金元素或弥散硬质相，这种方法是一步法。合金元素的添加可以是以气体、粉末或线材的形式。硬质粒子可以通过把粉末溅射进入熔池表面来完成，所溅射的粉末既可以含有粘结金属，也可以不含粘结金属，其表面有无涂层均可，或者以丝材形式加入熔池中。图 3-18 所示为两种工艺过程的示意图。

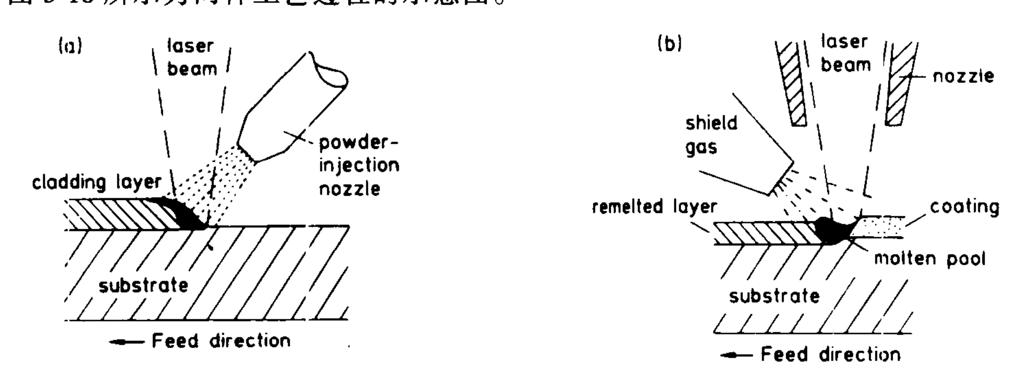



图 3-18 采用一步法和二步法进行激光熔覆的示意图：(a) 一步法；(b) 二步法

·p.123·

事实上，对很大范围的基体材料表面均可以进行激光熔覆或激光合金化。因此，激光熔覆或激光合金化在使零部件满足各种服役要求方面是一种十分通用而且具有发展潜力的技术。决定该技术应用成功的关键在于激光熔覆工艺参数及所用配套熔覆装置。图 3-19 所示为激光处理粉末溅射喷嘴。在这种装置中粉末溅射入熔池表面的角度可以改变。这也决定了粉末在激光束中的飞行时间，因而也决定了粉末的预热程度。喂粉速率可以不断改变，常用的喂粉速率为 2.5g/min。在试验室或小批量生产中以不同形式进行粉末溅射已变成了一种标准化的技术。提供所添加合金元素的另一种可供选择的方法是

以丝材或已填充的丝材形式提供合金元素，这种方法更便利且不浪费涂层材料。对所添加的丝材进行预热的精细处理（Burchards 和 Hinse，1990）提供了大大提高熔覆速率以及使用寿命的机会。

3.4.6.1　激光表面合金化

·p.124·

文中讨论了激光气体合金化或激光熔化预置涂层进入基材的例子。这些例子描述激光表面合金化工艺的潜力。还有许多其它例子，读者可以参阅文献资料。

**激光气体合金化**

激光气体合金化这个术语适用于在连续的气氛下采用激光熔化基材表面，通过气氛中气体与基材的反应而使材料表层的成分发生改变。由于固态反应是缓慢的，因此需要采用激光束使基材表面发生熔化。激光气体合金化层的厚度比那些经过长时间固态反应处理所获得的厚度要大得多。这对于某些金属（例如钛）来说特别具有好处。虽然钛能够像许多铁基合金一样在快速淬火时进行马氏体相变，且这种相变能受到合金化的影响，但是没有观察到表面性能的改善。改善钛的强度的一种可供选择的方法是探索引入弥散的第二相硬质点。在氮气气氛下进行激光熔化处理，氮化物枝晶析出，可以形成一层在 α-Ti 基体中含有 TiN 枝晶的表面改性层（Mordike，1987）。激光气体合金化的工艺可以应用于下列几个材料体系：Ti-N，Ti-C，Zr-C 及 Fe-C 系。吸收/解吸的机制取决于在每一种特殊情况下金属/气体体系的性质。一般说来，这种行为可以用质量作用法则来描述。在把这个法则应用到气体系统中的时候，需用分压代替浓度来分析。

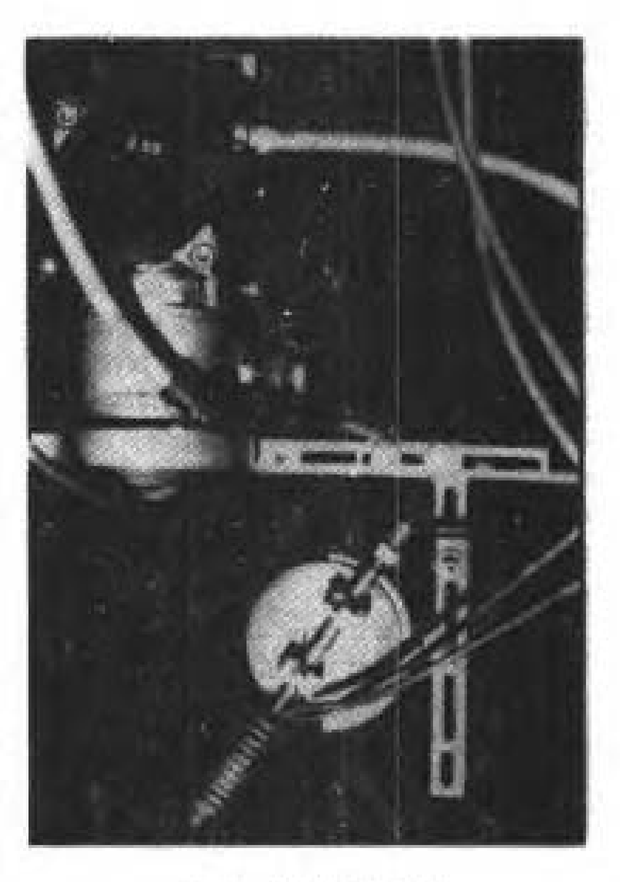


图 3-19　粉末溅射喷嘴

在钛表面激光氮化的这种情况下，氮气与一种惰性气体载体混合在一起。氮的分压、钛表面的温度和氮的浓度决定了反应的速率和方向。

·p.125·

图 3-20 所示为 Ti-N 系的相图。TiN 在 2600℃以上的温度形成。钛的氮化表层的组织如图 3-21 所示。TiN 枝晶的尺寸取决于氮气的分压和几道次激光扫描所用相互作用时间的总和。在适当的激光处理条件下可以形成连续的 TiN 层。由于在实践中形成厚的合金化层时出现了开裂，因此这又提出了新问题。图 3-22 所示为给定氮气分压下由硬度决定的激光合金化层厚度与扫描速度之间的关系。

**铝合金激光表面合金化**

除了 Al-Si 合金之外，其它铝合金在应用中耐磨性均很差，甚至 Al-Si 合金也不具备

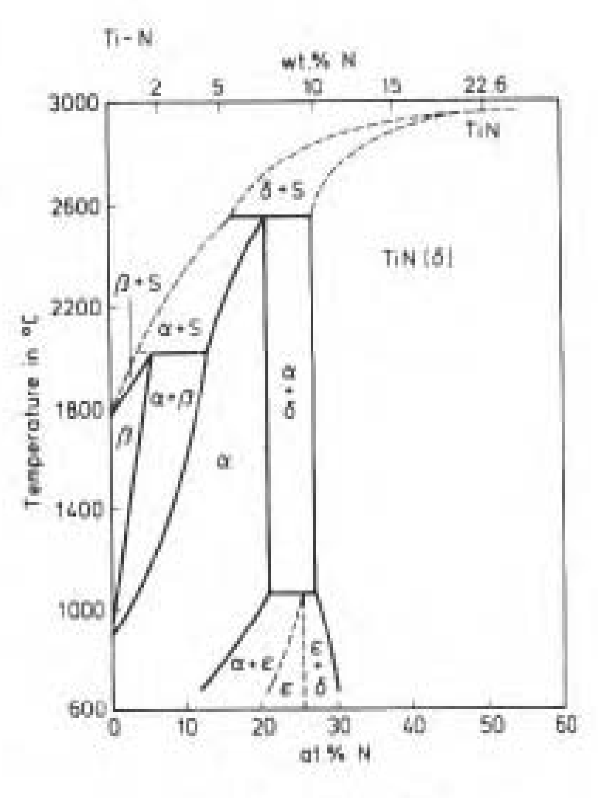



图 3-20 Ti-N 系相图




图 3-21 Ti 表面激光气体合金化的组织

高的承载能力。因此，最初考虑的问题是增加铝合金的强度。结果发现，仅仅通过熔化 Al-Si 合金来使强度提高是不够的。通过改变合金中硅的含量而使材料整体性能产生巨

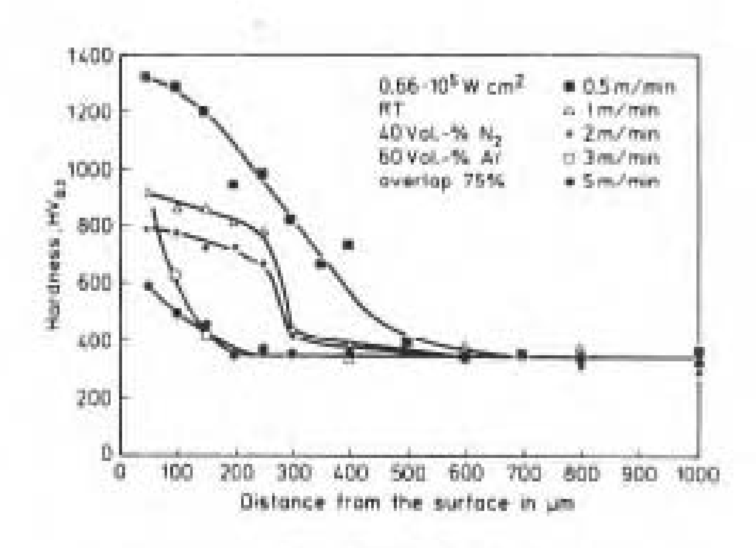



图 3-22　TiN 层的硬度与扫描速度之间的关系

大的变化，这样来提高铝合金表面的耐磨性是不可能的。材料表面任何弥散粒子数量增加均来自于激光处理时粒子的直接喂入或者与铝之间的反应。许多金属同铝之间能形成金属间化合物。采用激光熔化铝合金表面电镀的或等离子沉积的金属涂层，使其进入铝合金表层均可以在熔化层中形成细小而弥散的金属间析出物。在 Al 合金中添加镍的情况已被几个研究小组研究过了（Pelletier 等，1989；Mordike 和 VeiT，1988；Bergmann 等，1988）。

研究结果表明，很可能形成三种金属间化合物：$Al_3Ni$、$Al_3Ni_2$ 和 Al-Ni。它们的结构和成分范围如表 3-1 所示。

表 3-1　富 Al 的 Al-Ni 合金中的金属间化合物

| 金属间化合物 | 晶体结构 | 成分 at.%Ni | Melting point |
|---|---|---|---|
| $Al_3Ni$ | 斜方 | 25.0 | 854℃下固液异成分熔化 |
| $Al_3Ni_2$ | 六方 | 36.3—40.8 | 1120℃下固液异成分熔化 |
| AlNi | B2 型 | 45—60 | 1638℃ |

·p.126·

图 3-23 所示为 AlSi9Cu 合金表面 19.6at.%Ni 激光合金化层的组织。当镍的含量增加至 25%时表面合金化层的硬度增加到 HV900-HV1000。这个结果导致了合金的承载能力大大增加，同时使磨粒磨损程度减轻。



图 3-23　AlSi9Cu 合金表面 19.6at%Ni 激光合金化层的组织

### 3.4.6.2　激光熔覆

最通常采用的熔覆材料是 Stellite 合金和硬质合金（Steen，1987）。采用以前讨论过的方法之一对这些熔覆材料进行熔覆。最初采用的方法是激光熔化等离子喷涂层。从理论上讲，激光功率设定时应该

刚好熔化基体表面的预置层，从而形成一层具有良好结合的未稀释的涂层。在激光熔覆硬质合金的情况下，不可避免地出现碳化物粒子的大量溶解现象，这可能对涂层的性能产生有害的影响。图 3-24 所示为表面熔化等离子喷涂 WC-Co 层的组织。除了单个的未溶解的 WC 粒子以外，涂层的组织十分细密，不存在气孔和裂纹。这些涂层的最终厚度一般小于 1.0mm。增加涂层的厚度时，涂层开裂的趋向也增大。涂层的平均硬度大约为 $650HV_{0.1}$（如图 3-25 所示）。这些激光熔覆层与基体之间结合很好，具有很好的热震和热冲击抗力。

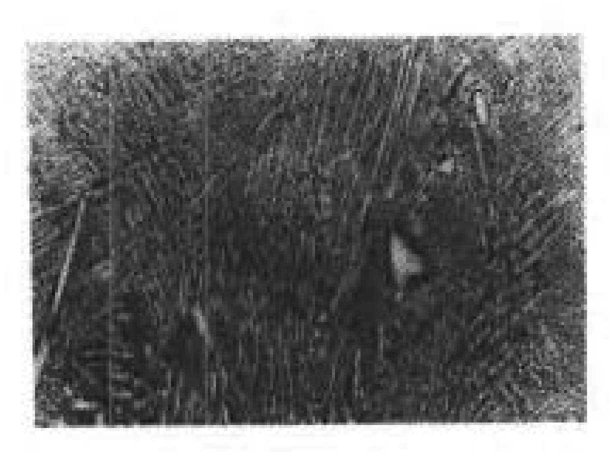


图 3-24　Ck45 钢基体表面激光熔化等离子喷涂 WC-Co 层的组织（100×）

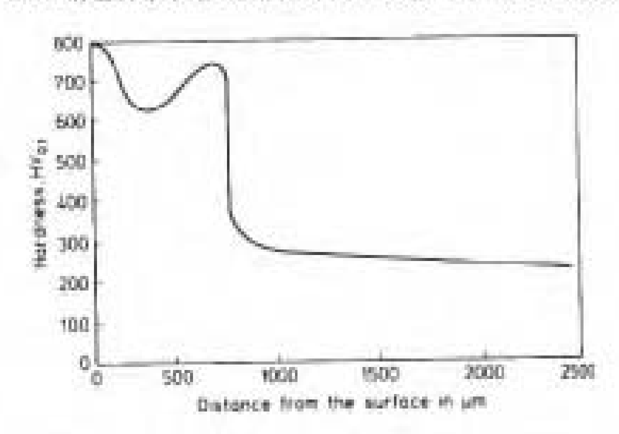



图 3-25　激光熔覆 WC-Co 合金层的硬度分布曲线

图 3-26 所示为碳钢基体表面激光熔化溅射 TiC 颗粒所形成的熔覆层组织形貌。与激光熔覆预置涂层所获得的结果比较，这种熔覆层的结构是明显不同的。碳化物未发生溶解而被保留下来。因此，所得的结构是硬质粒子镶嵌于塑性基体之中的真正的复合涂层。为防止氧化，碳化物颗粒表面必须涂层，在上面的试验中采用 Ni 包 TiC 颗粒。

试验所用 TiC 颗粒尺寸是 45—90μm。经过等离子喷涂和激光熔化之后，颗粒的尺寸（圆周差距）大约比原来小 10%。这时忽略了涂层基体中在高倍显微镜下可观察到的细小的重新析出粒子。表 3-2 列出了激光熔覆层内不同的相和区域所测得的硬度值。

·p.127·

热影响区中形成了马氏体组织，这可以从热影响区的宏观硬度值 $650HV_{0.3}$ 得到证实。

钴合金是一种合适的抗磨损涂层，特别是在高温磨损条件下。Stellite 合金是一种容

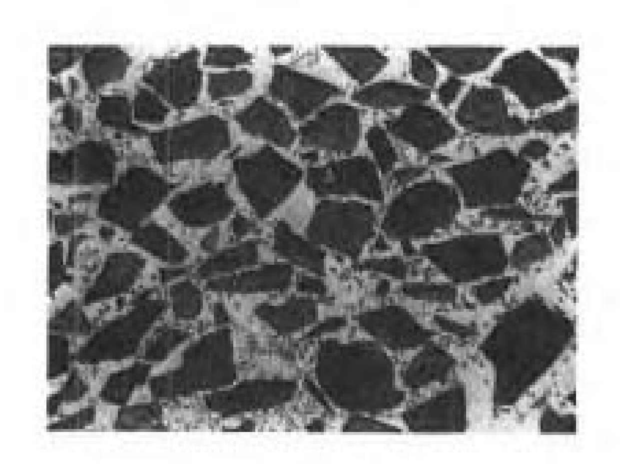


图 3-26 在最优化的激光熔化条件下碳钢表面熔覆层内 Ni 基体中的 TiC 粒子形貌（100×）

易熔覆的材料，广泛地应用于阀座表面的处理上。形成的熔覆层具有一种硬度约为 479HV 的细密枝晶结构（Mordike 和 Burchards，1989）。

金属表面激光熔化粉末溅射或激光丝材熔覆同上面一样具有类似的研究结果，并在几个小组中研究完成（Steen，1987；Amende，1991；Becker 等，1988；Burchards 和 He，1991；Kahrmann，1988；Mrdice 和 Burchards，1989）。读者可以参阅有关文献以获得更详尽的信息。

表 3-2 TiC-Ni 层的硬度值

| 组织 | $HV_{0.2}$ |
|---|---|
| TiC 颗粒 | 2300 |
| 富 Ni 相 | 470 |
| 热影响区 | 800 |
| 基体（CK45） | 230 |

### 3.4.7 陶瓷材料的表面处理

蒸汽涡轮机的耐热元件表面的等离子喷涂层通过提高工作温度以及热效率而具有了巨大的优点。为改善这些涂层的性能而进行了进一步的研究。由于 $ZrO_2$ 同其它陶瓷相比，具有较低的热导率和较低的热膨胀系数，因此大多数涂层均是以 $ZrO_2$ 为基的涂层。影响这些等离子喷涂层使用寿命的主要因素是腐蚀气体和熔融盐能够渗入等离子喷涂层内相互连接的气孔中，从而导致金属结合层的氧化。金属涂层保证了陶瓷涂层与基体之间的良好结合，因而应限制腐蚀问题。等离子喷涂层中的气孔是不可避免的，在许多场合也是很必须的，因为这些气孔提高了涂层的热绝缘性及热循环抗力。

多孔层的表面熔化明显地改善了涂层的性能。等离子喷涂表面层的致密化可以阻止气体进入基材内，同时还能保留多孔基体的热绝缘性。不同的研究者均报道了陶瓷材料表面处理的结果（Galasso 和 Veltri，1983；Zaplatiynsky，1982；Iwamoto，1982；Adamski 和 Mcpherson，1986；Havrda 等，1986）。存在的问题是由于热膨胀的各向异性和低的韧性导致了裂纹的形成。除了密封等离子喷涂表面的这些气孔以外，激光熔化还能提供一个光滑的表面，从而减少空气动力学损失。Sivakumar 和 Mordike（1988）研究了激光表面熔化等离子喷涂 $ZrO_2$，$Al_2O_3$ 和 $TiO_2$ 基陶瓷涂层中的裂纹形成问题。开裂的倾向可以通过采用脉冲激光模式和高的能量密度来降低，因为这是最适合熔化具有高的温度梯度薄层的方法。凝固过程中的冷却速率与激光能量密度直接成比例，但能量密度有一个上

限，应使表面温度不超过材料的沸点。

·p.128·

在所有这三种陶瓷中，室温下对等离子喷涂试样进行激光表面熔化不产生一些裂纹是不可能的。其中，$ZrO_2$ 涂层是最坏的，而 $Al_2O_3$ 涂层是最好的。在所有条件下，薄层的激光表面熔化产生了横向裂纹，这种裂纹可能是允许的。继续增大厚度，开始形成纵向裂纹。这种裂纹容易引起崩塌，在任何情况下都是不允许的。图 3-27 所示为激光表面熔化等离子喷涂 $ZrO_2$-$7Y_2O_3$ 陶瓷层的横截面形貌。开裂的问题主要来源于熔化区域的非均匀冷却，从而形成弹性热应力所致。在大约 $0.5T_m$ 温度以上，这些弹性热应力可通过塑性变形减少，但是在这个温度以下这些热应力在冷却过程中就会积累起来。由于这种热应力为拉应力，因此当积累值超过断裂强度的时候就会引起断裂。以薄盘状的冷却条件为基础来考虑，采用已知的或估算的热膨胀系数值、弹性模量及冷却期间不使热应力降低的温度区间来估计所能达到的最大应力值是可能的。如果涂层表面被预热的话，应力积累的温度区间就会减小。例如，对 $Al_2O_3$ 涂层来说，它在 1000℃以上是塑性的（Dorre 和 Hubner，1984），在室温下对试样进行处理后所导致的最大应力值为 1488MPa，这个值要远远大于所用的断裂强度值（220—310MPa）。但是把试样预热至 800℃之后，有效的冷却温度区间变成 200℃，积累所得的最大应力值只有大约 305MPa。预热至 800℃后的 $Al_2O_3$ 涂层激光表面熔化后观察到了开裂现象。对 $ZrO_2$ 陶瓷涂层进行类似的计算发现需采用 1050℃的预热温度，而这个温度对目前采用的基体材料来说是太高了。因此，对 $ZrO_2$ 陶瓷涂层来说有必要对陶瓷成分进行调整以提高其涂层材料的断裂强度和断裂韧性。

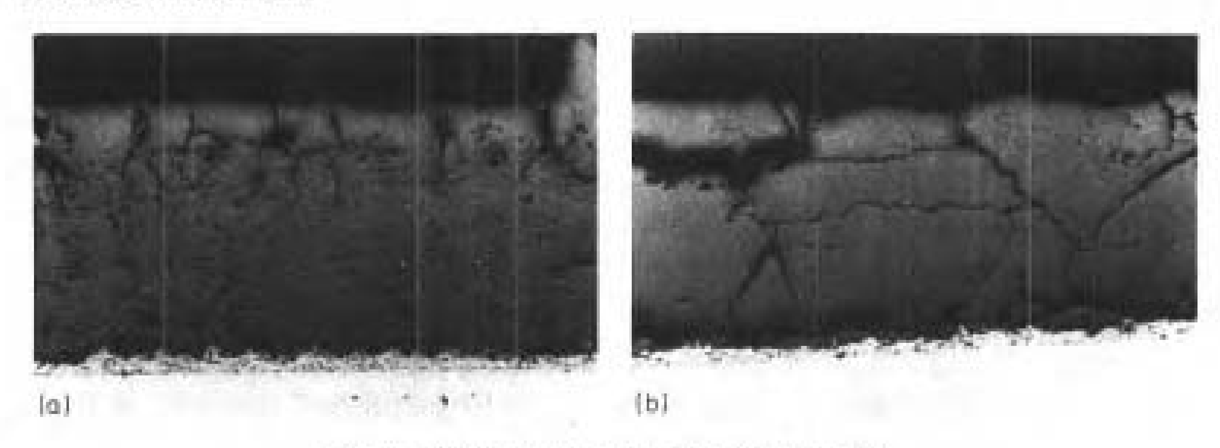


图 3-27　激光熔化 $ZrO_2$-$7Y_2O_3$ 涂层的横截面形貌：
（a）熔化的涂层上部；（b）熔化的整个涂层

在实践中对陶瓷涂层进行激光表面熔化处理所产生的效果可通过热腐蚀试验来证实。在 Sivakumar（1988）所做的试验中，只有那些不存在裂纹的试样（例如，预热后激光处理的试样）能抵住热腐蚀试验。事实上，虽然室温下激光处理的试样内只有几条裂纹，但是其抵抗热腐蚀的能力比等离子喷涂试样还差（如图 3-28 所示）。Zaplatiynsk（1982）在烧蚀试验（如模拟喷气式发动机条件）中发现盐沉积的条件是不相同的。由于只存在少量裂纹，因而盐渗入喷涂层中可能性降低，在室温下对陶瓷喷涂层进行激光处理也能改善其耐蚀性。

·p.129·

这个例子足以说明与陶瓷材料的激光表面熔化有关的问题及其可能的解决方案。

## 3.5 激光处理表层的磨损性能

激光表面处理的主要目的是为了改善零部件表面的耐磨性及其使用寿命。在一般的工程应用中零件同时承受不同类型的载荷作用，事实上同一零件的不同部分也经受着完全不同的服役条件。磨损是零件之间或零件与材料之间在相对运动时摩擦过程的最终结果。因此，磨损是一种系统的函数，而不是一种材料参量。一个零件耐磨性的改善需要我们对摩擦体系、材料、环境条件以及主导磨损机制（例如，粘着、摩擦氧化、磨粒以及表面疲劳等）有所认识。正是在这种背景下需要选择或开发一种合适的激光处理工艺来减少零件的磨损。在工艺体系中，摩擦学条件是很复杂的，往往是一种以上的磨损机制在综合地起作用。

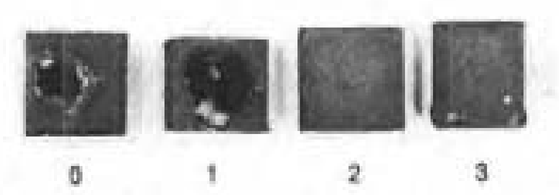



图 3-28 热盐腐蚀试验后 $Al_2O_3$ 陶瓷涂层的外观：0. 喷涂态； 1. 室温下激光处理 2. 800℃预热后激光处理

前面讨论的激光处理工艺方法（例如相变硬化、表面合金化和表面熔覆）涉及到表层的结构变化，需要开发这些工艺以适应特殊的磨损条件。硬度测量通常被用作一种检验激光表面处理层的深度和硬化程度的方法。然而，如果相信为抵抗磨损去硬化对磨件的表面总是必要的话，那就错了。考虑问题的关键是材料的组织，而不是硬度。

### 3.5.1 激光相变硬化

为抵抗磨损，钢和铸铁表面通常采用激光处理来硬化。虽然在激光表面处理后通常会使材料的磨粒磨损和表面疲劳（出现凹坑）的抗力增加，但是这些处理本身并不隐含着耐磨性的提高，后者（提高表面疲劳）主要是通过增大承载能力所致。然而，在粘着摩擦条件下，硬度既不对磨损系数（Burwell 及 Strang，1952）产生影响，也不对磨损速率产生影响。对于后一种情况来说，最好是使其产生一种低硬度的多相组织，而不是一种马氏体占主导的结构。激光相变硬化工艺通常应用在汽缸套（Amende，1990）、齿牙（Miller 及 Winemann，1978）和轴的表面处理上。

### 3.5.2 激光表面熔化与表面合金化

·p.130·

对材料表面进行激光熔化可以提供消除表面缺陷、变质和细化表层组织的机会。消除掉表面缺陷后发现材料表面的滚动磨损抗力明显得到改善（Mordike，1988）。变质和细化表层组织也是通过提高表面的压应力而使其滚动磨损抗力得以提高。另外，激光处理后所获得的细小均匀分布的一些相改善了材料的粘着磨损抗力，这个结果可以从大量的材料试验中观察到。图 3-29 所示为 TiAl6V4 合金表面经激光气体合金化后形成了 TiN 枝晶表层而改善其抗滚动磨损能力的结果（Mordike，1990）。

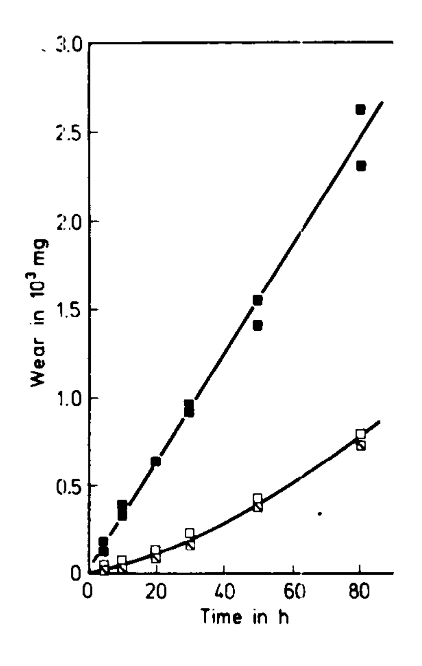



图 3-29 TiAl6V4 合金表面激光气体合金化层抗滚动磨损试验结果

主动轮：□⧅激光气体氮化，□未磨削，⧅磨削，$HV_{0.3}$850-1010

主动轮：■退火，磨削，$HV_{0.3}$375

被动轮：42CrMo4，淬火磨削，$HV_{0.3}$630

RPM：300m，表面压力：63N/mm$^2$，无润滑

当把接触压力从 63MPa 增大到 89MPa 时，观察到了磨损速率的突然增大。这是由于在 89MPa 的压力下合金化表层不再能够承受 Hertzian 压力，从而导致主导磨损方式从磨粒磨损转向了疲劳磨损。

### 3.5.3 激光熔覆

通过形成一层比磨粒载体更硬的表面可以更好地抵抗磨粒磨损。这可以通过在表面熔覆硬质颗粒涂层（通常是碳化物）来获得。在选择碳化物和其它硬质材料时要考虑易于应用和满足所要求的条件等。在碳化物粒子崩落之前，磨损是以基体材料的移去出现的。如果碳化物粒子的平均自由程小于磨粒载体的直径时，基体材料的磨损是很难的。平均自由程的大小取决于碳化物粒子的尺寸和体积分数。图 3-30 所示为未处理的 TiAl6V4 和激光熔覆 TiC 颗粒后的 TiAl6V4 磨粒磨损后的测量结果。磨损试验采用销盘式磨损方法（Mordike，1990）。图中给出了采用一步法和两步法激光熔覆工艺所获得的不同组织结果及其对磨损行为的影响。一步法能形成更厚的熔覆层，且使粒子尺寸和成分的选择范围更大。

·p.131·

腐蚀磨损与磨粒磨损相似，但比磨粒磨损更加复杂。侵蚀粒子的冲击角度和冲击速率发生变化时，磨损的性质也会发生变化。在以小角度入射时磨粒磨损占主导地位，然而在以正向入射时，疲劳破坏和剥离磨损占主导。

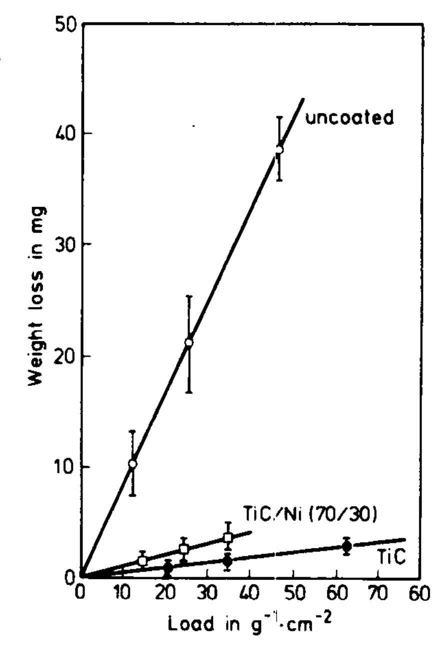



图 3-30 TiAl6V4 激光熔覆前后试样的磨粒磨损结果

## 3.6 激光处理的其它影响

### 3.6.1 内应力

在所有激光材料加工中，通常问题可能因残余应力的形成而引起。这些残余应力能引起变形甚至开裂。虽然在这一方面激光处理比许多其它的技术要好，但是如果激光表面处理在工业上被接受的话，那么我们应该了解残余应力对生产工序的依赖关系以及残余应力对零件的整体性能的影响。

目前，可用两种方法来测定残余应力的大小：X 射线法（Maeder 等，1981）以及 Leluan 法（Leluan，1969）。如果激光处理表面粗糙或者存在着织构的话（见第 10 章第 10.3.7 节），那么很难采用 X 射线来测定残余应力。Leluan 法在每一道机加工工序之后均包含一系列的化学加工和形状松弛的测量。因此，所获得的应力值是平均值。内部应力的来源是材料的非均匀冷却以及可能发生的任何固态相变。

Chabrol 及 Vannes（1986）对激光相变硬化钢的内应力进行了广泛全面的研究，同时也对激光熔覆的试样作了某些测量。

#### 3.6.1.1 激光相变硬化引起的应力

在激光相变硬化工艺中，处理的目的是为了诱发相的转变。前面已经讨论的有关组织的粗化及加热速率等决定了材料的奥氏体化程度，进而决定了硬度。残余应力的强度和分布也反应了这一点（如图 3-31 所示）。此外，在多道激光处理表面上前一道受后续一道的回火作用。在决定残余应力的大小及分布时激光道的搭接程度是重要的参数。通常，激光相变硬化的结果是使表面获得压应力状态。

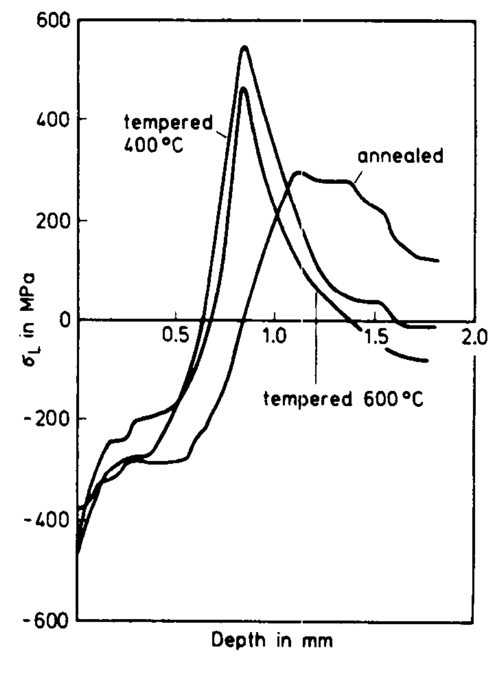



图 3-31 不同组织的残余应力分布

#### 3.6.1.2 激光熔覆引起的应力

·p.132·

在激光熔覆的条件下具有不同性能的涂层材料被熔覆在表面上。当我们考虑涂层与基体材料的匹配时，弹性性能、热膨胀以及力学性能对温度的依赖关系都是必须考虑的因素。图 3-32 所示为激光熔覆基体的典型的残余应力场分布。基体是一种马氏体钢，在激光扫描时把 Stellite 合金粉末溅射入熔池内。

结果表明，在激光熔覆层和在基体中均出现了拉伸残余应力。在拉伸强度的峰值处出现一个中间区域特征。

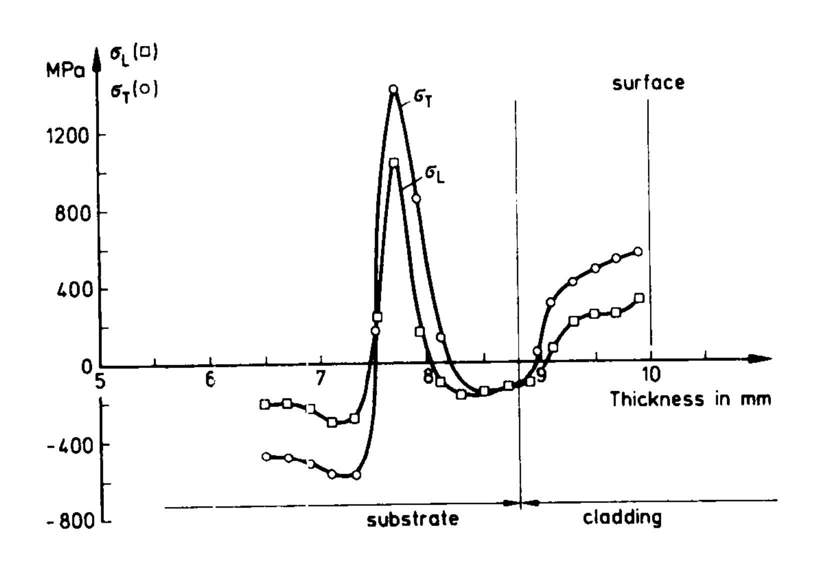



图 3-32 钢表面激光熔覆 Stellite 合金层的残余应力场

### 3.6.2 激光处理对整体性能（尤其是疲劳寿命）的影响

在激光处理的零件应用之前，必须解决的一个问题是激光处理是否会影响到整体性能；如果有影响的话，它是怎样影响的呢？前面对残余应力的分析表明，所有激光处理工艺均会产生应力，因而对性能产生影响是不可避免的事情。在激光处理期间或者后续机械加工过程中（例如磨削）明显存在着激光处理层的开裂现象，同时也经常会出现与此相关的变形问题。这些相关的应力明显地影响着零件的力学行为和腐蚀性能。因此，这些应力必须附加到零件服役过程中所出现的任何应力当中去。激光表面处理所引起的应力会出现剧烈波动，在不同的区域也会出现变化的迹象。要预测这些应力以及它们的影响是不可能的。这是激光表面处理研究得还不太透彻的一个方面。我们已经知道残余应力的分布取决于基体的组织和激光工艺参数。正在研究开发产生自适应处理的方法，例如设计出把残余应力降低至最小，同时又保留涂层性能的处理层。通过模型化来预测残余应力的形成过程的工作也正在进行。

·p.133·

归根结底，零件无论如何必须在工作条件下进行测试。采用标准的疲劳试样进行试验表面（Bergmann，1986；Amende，1990；Mordike，1986），激光处理后试件的疲劳抗力发生了变化。在那些激光处理表面产生了压应力的情况下，疲劳抗力得到了改善。但是，在那些激光处理表面产生拉应力的情况下疲劳抗力下降。如果进行机械加工或热处理的话，存在着影响疲劳抗力的表面退火效应。庆幸的是，在许多应用环境中对疲劳性能的要求却是不严格的，例如成型刀具和模具。但是，对那些承受波动应力作用的运动零件来说，疲劳性能要求是必要的。

## 3.7 工业应用

激光处理表面在表面工程应用中仅局限于硬化和个别情况的熔覆。在 1991 年，从

Volkswagen (Germany) 开始，紧接着是 Mordike (1988, Technical University, Clausthal, Germany)，把激光表面处理应用于凸轮轴的加工，此时大批量的激光处理生产才出现了突破。用于激光处理的典型零件是那些具有高应力区域的零件，它们只是代表零件总量中的一小部分。接下来，有可能通过激光处理那些没有太多热应力的所要求表面，这样很少有变形的危险。

德国的 MAN Neue Technologie 已经承担了许多令人感兴趣的应用项目。激光硬化已经被应用到汽车汽缸套、卡车和轮船的内燃机的硬化方面 (Amende, 1990)。

图 3-33 所示为正在激光硬化的冲压工具，表面硬化轨迹清晰可见。图 3-34 所示为铸铁气缸套的激光硬化。缸套内孔应足够大，使硬化的激光镜头能插入套内。通过控制镜头的插入和缸套的旋转，有可能在缸套内壁获得必要的硬化图案。其它的有关激光相变硬化在生产中应用的例子是缸体线密封面的硬化 (Mordike 和 Burchards, 1989)、轴和花键槽及齿轮-齿条副中的齿条。



图 3-33 冲压工具的激光相变硬化 (Courtesy of MAN Neue Technologie)

这些应用表明，激光器完全适合于对那些不宜用其它方法硬化的大零件的局部区域，以及对那些用传统方法硬化会出现过量变形的小零件进行局部硬化。

·p.134·

激光熔覆是一种成本较高的工艺，对它的应用只能进行慎重选择，这一点是不奇怪的。图 3-35 所示为对大型柴油发动机车的阀座进行局部激光熔覆的情形。粉末被喷射

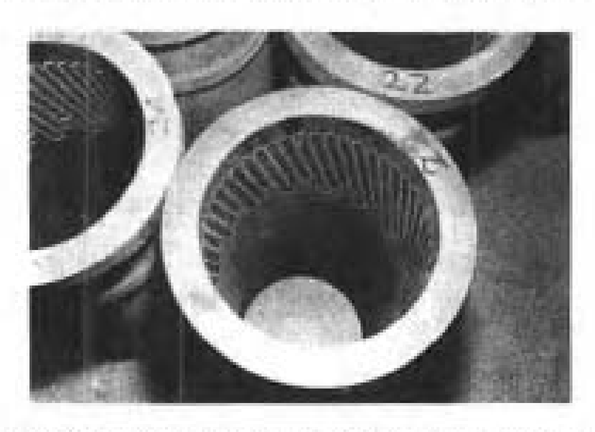


图 3-34 珠光体铸铁汽缸套的激光相变硬化 (Courtesy of BIAS Bremen)

进入激光熔池，然后与基体以最小的混合熔到工件的表面。BIAS 进行的另一项令人感兴趣的应用 (如图 3-36) 是对大型活塞的活塞环槽进行激光熔覆。在这一应用中把丝材



图 3-35　柴油发动机阀座的激光熔覆（Courtesy of MAN Neue Technologie）

喂入激光束照射的活塞环槽内形成熔覆层。还有其它一些应用是在管材的内表面（Sepold, 1990）和涡轮机叶片（Rolls Royce, UK 和 Pratt 及 Whitney, U.S.A）进行的。由于这些零件价格昂贵，又缺乏其它竞争的技术，因而采用激光处理导致了成本的大量节约。

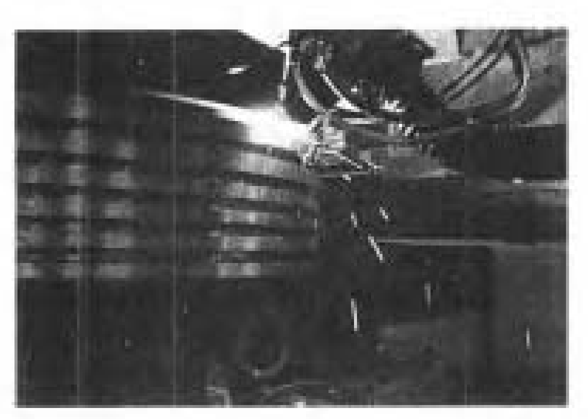


图 3-36　活塞环槽的激光熔覆（Courtesy of BIAS Bremen）

这种情况不同于汽车工业，在决定是否采用这种工艺时把经济性当做主要的考虑因素。

从以上的分析可以看出，采用激光器进行表面熔化是可行的。激光器的使用取决于它是否能达到所要求的性能以及激光加工生产能否带来技术上和经济上的效益。只考虑采用激光器来取代现存的硬化工艺是不够的，全部的生产过程必须经分析后看它是否能带来激光处理所能提供的性能改善及效益。企业家在引进一项新技术时必须谨慎考虑的

问题是工艺失败所引起的高的成本投入。因此，考察工序是很多的，而且费时间的。许多零件已经采用激光表面熔化进行，例如凸轮轴、摇臂、闸轮、弹簧底座以及轴座。凸轮轴的表面熔化是最迫切要求进行的应用项目。但是，这只是在足够大功率的激光器出现之后，采用一种合适的激光束成形模式在单道激光扫描过程中对所需处理的凸轮宽度进行宽带处理下才有可能实现（以前采用的方法是，将凸轮轴表面用狭窄的激光束斑慢慢地一道一道地进行熔化处理，直到所需处理表面完成为止。这种情况生产效率低，不是经济的方法）。图 3-37 所示为采用具有线性聚焦镜片系统的 6kW Heraeus 激光器进行凸轮轴表面的激光熔化的情况。

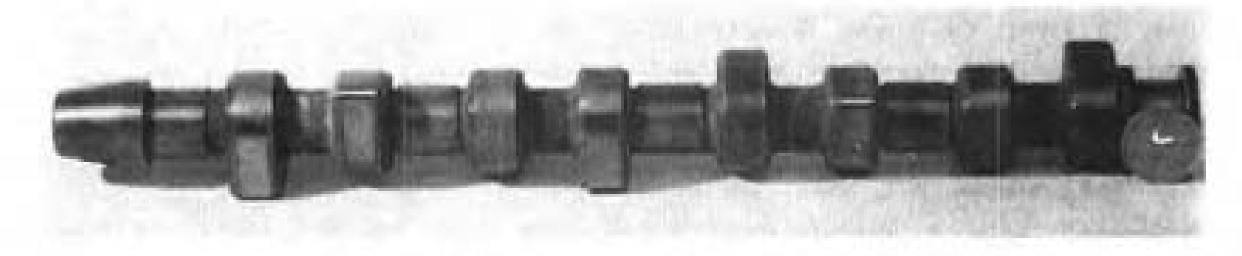


图 3-37　激光表面熔化后的凸轮轴

激光表面熔化凸轮轴具有比其它竞争工艺高的生产效率，这在原则上保证了该工艺在生产中的可接受性。在最后作出决定之前，该工艺将继续进行全面综合的试验室和现场（野外）测试程序分析。

这表明激光表面处理的可接受性取决于应用和工业需要。在批量生产中广泛地采用该工艺将是一个漫长的过程。

## 3.8 致　　谢

作者感谢 MAN（Germany）Neue Technologie 的 Amende 博士，Bremer Institut fur Angewandte Strahlenphysik 的 Sepold 教授提供他们在工业应用中采用激光表面处理的工件的照片。

## 3.9 参考文献

Adamski A., Mc Pherson, R. (1986), *Proc. 11th Int. Thermal Spraying Conference* 1986. Oxford: Pergamon Press, p. 555.

Amende, W. (1990), in: *Der Laser in der industriellen Fertigungstechnik*: Treiber, H. (Ed.), Darmstadt: Hoppenstedt Verlag, pp. 193—233.

Becker, R., Binroth, C., Sepold, G. (1988), *ECLAT '88*. Düsseldorf: DVS, pp. 121—124.

Bergmann, H. W. (1986), in: *Laser Surface Treatment of Metals*: Draper, C. W., Mazzoldi, P. (Eds.), NATO Advanced Science Institutes Series. Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, pp. 351—368.

Bergmann, H. W., Barton, G., Mordike, B. L., Fritsch, H. U. (1984), *Rapidly Solidified Metastable Materials*. Amsterdam: Elsevier, pp. 28, 29.

Bergmann, H. W., Gandel, P. H., Kalinitchenko, A. S. (1988), *Optoelektronik* 4, 510—517.

Boettinger, W. J. (1981), in: *Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys*, Vol. 8: Kear, B. H., Giessen, B. C., Cohen, M. (Eds.), New York/Amsterdam/Oxford: North Holland, pp. 15—31.

Burchards, D., He, X. (1991), *Journal of Lasers in Materials Engineering* (in press).

Burchards, D., Hinse, A. (1990), in: *ECLAT '90*, Bergmann, H. W., Kupfer. R. (Eds.). Düsseldorf: DVS, pp. 439—450.

Burwell, J. T., Strang. C. D. (1952), *J. Appl. Phys*. 23, 18—28.

Chabrol, C., Vannes, A. B. (1986), in: *Laser Surface Treatment of Metals*: Draper, C. W., Mazzoldi, P. (Eds.). NATO Advanced Science Institutes Series. Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers. pp. 435—450.

Coriell, S. R., Skeraka, R. F. (1980), in: *Rapid Solidification Processing, Principles and Technology* II. Mehrabian, R., Kear, B. H., Cohen, M. (Eds.), Baton Rouge, LA: Claitors, pp. 35—49.

Dörre, E., Hübner, H. (1984), *Aluminia* 103. Berlin: Springer Verlag.

Galasso, F. S., Veltri, R. (1983), *Ceramic Bull*, 62. 253.

Havrda, M. (1986), *Proc. 11th Int. Thermal Spraying Conf*. 1986. Oxford: Pergamon Press, p. 569.

Heavens, O. S. (1965), *Optical Properties of Thin Solid Films*. New York: Dover.

Maeder, G., Lebrun. J. L., Spraue.. J. M. (1981), *Materiaux et Techniques* Avril-Mai. 135—149.

·p.136·

Miller, J. F., Winemann, J. A. (1978), *Metal Processes III*. 38.

Mordike, B. L. (1986), in: *Laser Surface Treatment of Metals*: Draper. C. W., Mazzoldi, P: (Eds.). NATO Advanced Science Institutes Series. Dordrecht/ Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers. pp 389—412.

Mordike, B L. (1987), *Oberflächentechnik Surtec*. München: Hanser, pp. 153—158.

Mordike, B L. (1988), *Opto Elektronik* 4, 482—490.

Mordike, B. L. (1989), *Oberflächentechnik Surtec*, München: Hanser. pp. 571—578.

MordikeB. L. (1990), in: *Laser* 6, Mordike, B. L., Vannes. A. B. (Eds.). Paris: Int. Inst. Of Techn. Transfer, 9—20.

Mordike, B. L., Veit, S. (1988). *ECLAT* '88. Düsseldorf: DVS. pp. 95—96.

Mordike, B. L., Burchards, D. (1989), in *Laser* 5. Ghosh, S. K. (Ed.). Paris: Int. Inst. of Techn. Transfer, 157—172.

Iwamoto, N. (1982), *Thin Solid Films* 95. 563.

Johnson, P. B., Christy. R. W. (1975). *Phys. Rev. B* 11. 1315.

Jones, H. (1973), *Rep. Prog. in Physics* 36. 1425—1497.

Kahrmann, W. (1988), *ECLAT* '88. Düsseldorf: DVS. pp. 119—120.

Lawley, A. (1977), *Int. J. Powd. Met*. 13. 169—188.

Leluan. A. (1969), *Revue du Gami, Mechanique* Juin Juillet. 19—24.

Mac Intyre, R. M. (1986), in: *Laser Surface Treatment of Metals*: Draper, C. W., Mazzoldi, P. (Eds.), NATO Advanced Science Institute Series. Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers. pp. 545—550.

Orlitsch, J, Rose, A., Weist, F. (1973), *Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle. Düsseldorf*: Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Vol. 3.

Pelletier, J. M., Bonnet-Jobez, S., Vannes. A. B., Gobin, P. F. (1989), in: *Laser* 4, Ghosh, S. K. (Ed.): Tech. Trans. Series. Paris: Int. Inst. of Techn. Transfer. 143—152.

Pond, R. B., Maringer, R. E., Mobley, C. E. (1976), *New Trends in Materials Fabrication*. Cleveland, Ohio: Amer. Soc. Metals. pp. 128—164.

Sepold, G. (1990), Bremer Institut für Angewandte Strahlentechnik. Private Communication.

Shavarew, K. M. (1978), *High Temp. Res*. 16, 441.

Sivakumar, R., Mordike, B. L. (1988), *Surface Engineering* 4, 127—140.

Steen, W. M. (1987), *Oberflächentechnik Surtec*. München: Hanser, pp. 159—166.

Weiting, T. T., De Rosa, J. L. (1979), *J. Appl. Physics* 50, 1071.

Zaplatiynsky, I. (1982), *Thin Solid Films* 95, (3), 275.

# 4 粉末冶金

**V.S. Arunachalam[1] and R.Sundaresan[2]**

[1]Scientific Adviser to the Minister for Defence, New Delhi, India

[2]Defence Metallurgical Research Laboratory, Hyderabad, India

(董尚利 译)

## 目 录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $a$ | 颗粒粒子半径 |
| $a$，$d$ | 常数 |
| $A$ | 常数 |
| $A_i$ | 蠕变常数 |
| $A_s$ | 表面积 |
| $b$ | 常数 |
| $B$ | 磁流密度 |
| $B_s$ | 微观组织参数 |
| $c$ | 空位密度 |
| $C$ | 变形阻力 - 温度曲线的斜率 |
| $C_{ps}$ | 等压热容 |
| $d$ | 颗粒平均尺寸 |
| $d$ | 直径 |
| $d_1$ | 液态金属流的直径 |
| $D$ | 金属熔池直径 |
| $e$ | 辐射系数 |
| $E$ | 自由能 |
| $f$ | 燃料作用力 |
| $f_a$ | 空气流速 |

| | |
|---|---|
| $f_l$ | 液体流速 |
| $f_v$ | 循环作用力 |
| $F_c$ | 峰值振动压实力 |
| $F_p$ | 正向作用力 |
| $F_v$ | 周向作用力 |
| $g$ | 重力加速度 |
| $h$ | 颗粒临界半心距 |
| $H$ | 磁场 |
| $\triangle H$ | 液滴冷速 |
| $\triangle H_0$ | 成形焓，形成功 |
| $k$ | 常数 |
| $k_B$ | 玻尔兹曼常量 |
| $K$ | 常数 |
| $\triangle L$ | 线缩量 |
| $L_0$ | 初始长度 |
| $m$，$n$ | 烧结参数 |
| $n_i$ | 蠕变常数 |
| Nu | Nusselt 数 |
| $p_{H_2}$ | 氢气分压 |
| $P_{H_2o}$ | 水蒸汽分压 |
| $p$ | 蒸汽压 |
| $P$ | 压力 |
| $P_{app}$ | 外加压力 |
| $P_{eff}$ | 有效压力 |
| $P_R$ | 挤压力 |
| $P_l$ | 液态金属压力 |
| $P_g$ | 雾化气体压力 |
| $r$ | 颗粒粒子半径 |
| $r_1$，$r_2$ | 主曲率半径 |
| $R$ | 挤压比 |
| $R$ | 气体常数 |
| Re | 雷诺数 |
| $s$ | 斯特藩－玻尔兹曼常量 |
| $S$，$s_0$ | 溶解度，固溶度 |
| $t$ | 时间 |
| $T$ | 温度 |
| $T_{ad}$ | 绝热温度 |

| | |
|---|---|
| $T_d$ | 熔滴温度 |
| $T_w$ | 舱壁温度 |
| $T_g$ | 气体温度 |
| $v$ | 速度 |
| $V$ | 体积 |
| $\triangle V$ | 体积变化 |
| $V_0$ | 初始体积 |
| $V_x$ | 单位质量燃料所产生的气体体积 |
| $w$ | 粉末质量 |
| $W$ | Weber 数 |
| $W$ | 压坯质量 |
| $x$ | 颈半径 |
| $\alpha_g$ | 晶粒长大参数 |
| $\gamma$ | 表面张力 |
| $\delta$ | 电荷密度 |
| $\dot{\varepsilon}$ | 整体蠕变速率 |
| $\dot{\varepsilon}_x$，$\dot{\varepsilon}_y$，$\dot{\varepsilon}_z$ | $x$ 方向、$y$ 方向、$z$ 方向的应变速率 |
| $\dot{\varepsilon}_T$，$\dot{\varepsilon}_\theta$，$\dot{\varepsilon}_Z$ | 径向、周向、轴向应变 |
| $\eta$ | 粘度系数 |
| $\eta_b$，$\eta_g$ | 液态金属的动粘度、气体动粘度 |
| $\theta$ | 体积孔隙率 |
| $\dot{\theta}$ | 致密化速率 |
| $\mu$ | 化学势 |
| $\upsilon$ | 泊松比 |
| $\rho$ | 密度 |
| $\rho_{app}$ | 粉末表观密度 |
| $\rho_{comp}$ | 粉末压坯密度 |
| $\sigma$ | 应力 |
| $\sigma_{eff}$ | 有效应力 |
| $\sigma_y$ | 屈服应力 |
| $\omega$ | 角速度 |
| $\Omega$ | 原子体积 |
| APT | 仲钨酸铵 |
| CAP | 大气压力固结（气体压实） |
| CSC | 离心喷射铸造 |
| EBRD | 电子束旋转盘工艺 |
| FEM | 有限元法 |
| HIP | 热等静压 |

| | |
|---|---|
| MA | 机械合金化 |
| PM | 粉末冶金 |
| PREP | 等离子旋转电极工艺 |
| PSV | 真空雾化法 |
| REP | 快速凝固 |
| REP | 旋转电极法 |
| ROC | 快速不定向压实 |
| RRP | 旋转棒法 |
| RS | 快速凝固 |
| RSP | 快速凝固技术 |

## 4.1 前　言

粉末冶金是一种古老的工艺技术。我们的祖先远在没有掌握如何熔化金属，甚至如何冶炼矿石的知识和手段时，就已广泛地使用了这种技能。他们将拾来的金属矿石碎块加热后锤打到一起，制成所需形状的器物。后来他们又学会了将由炭火还原的矿石碎粒块经加热固结成一体的方法。采用这种古老工艺方法所制造的最典型器件，是建于公元前二世纪 Ashoka 王朝时期的德里铁柱。该大铁柱重达六吨，在经历了若干世纪风雨的侵蚀之后，至今保存完好，堪称众多古迹中的不朽之作（见图 4-1）。类似的将粉末加热固结制造所需器物的远古时期的例子还有许多，历史上著名的“大马世革之剑”，就是由各种成分的片状铁碳合金，配以白金珠宝打造而成，该剑已被公认为印加文明时期粉末冶金技术应用的典范。



图 4-1　德里铁柱

进入本世纪，粉末冶金技术发展产生了飞跃，这得益于电力工业的崛起和发展。人们当时需要选用高熔点的金属或合金制成细丝，以取代白炽灯中的碳棒加热发光元件，粉末冶金法制备的金属钨满足了这一需求。后来，金属钨又被钨合金所取代，后者中含有大量的弥散强化质点，可提高灯丝的寿命。其它具有类似用途的难熔金属也都采用粉

末冶金法制备。事实上，至本世纪中叶，粉末冶金法已成为不仅用来生产难熔金属或化合物零器件，而且成为一种制备含有多孔或弥散强化质点材料构件的专门技术。

核电能源的出现，既对传统电力能源造成了冲击，也给粉末冶金技术带来新的考验。用作核燃料的可裂变物质，因需兼具高温强度及与环境相容的特性，故要制成陶瓷基化合物。粉末冶金技术成功地解决了这一问题。因此目前实际使用的所有核燃料均采用粉末冶金工艺生产（参见第 19 卷第 1—3 章）。

作为一种完备的材料加工技术，粉末冶金具有许多优点，在低于金属熔点的温度下，粉末冶金工艺适用于所有的金属及合金，其应用目前日益扩大。粉末冶金常规工艺过程为：首先还原矿石制取粉末，然后添加适量的所需合金元素进行混粉，各元素组元的均匀化至少可确保在粉末颗粒大小尺度上实现。接下来在一定的压力与温度下将粉末烧结成形为零件制品。有时为满足某种需求还要对烧结零件进行精加工，如锻造。

·p.143·

目前，大量的冶金产品采用粉末冶金技术制造。作为一种最终产品，粉末本身就具有多种工业用途。借助于粉末冶金技术，制造诸如自润滑轴承和过滤器等多孔材料制

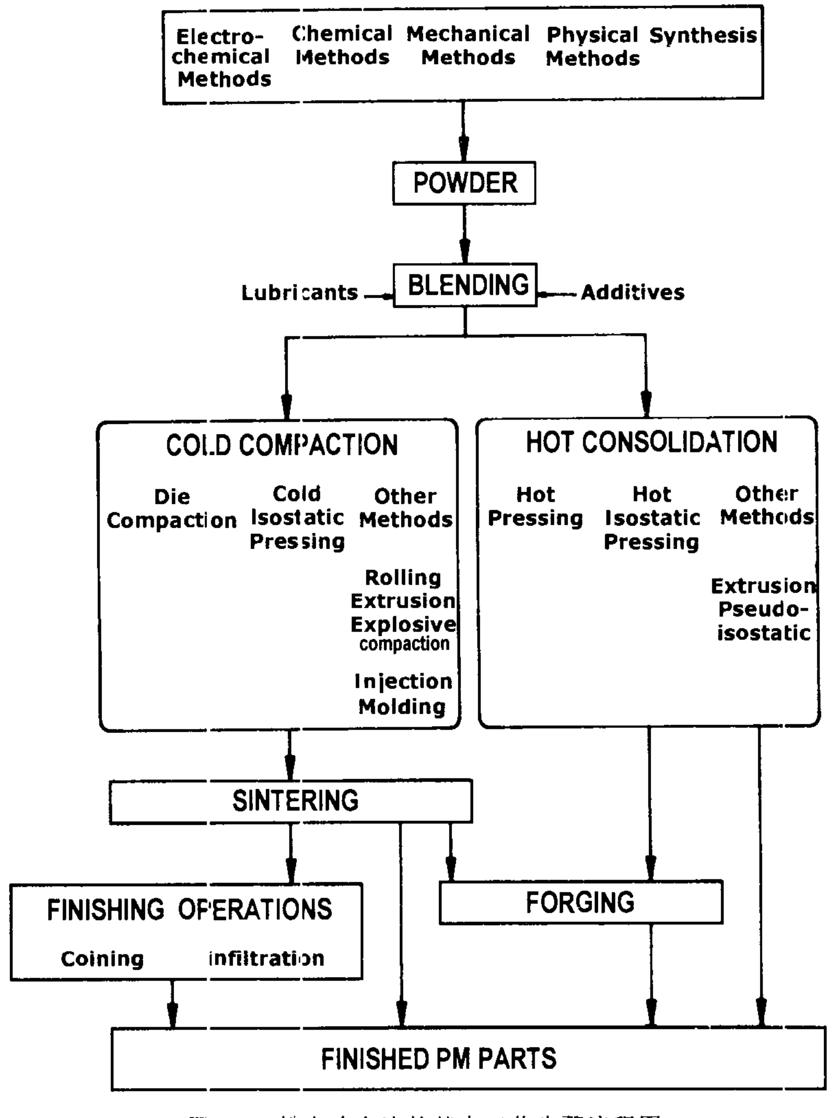



图 4-2 粉末冶金法的基本工艺步骤流程图

品，已不再是难事。粉末冶金技术还广泛用于难熔金属产品和硬质合金复合材料结构零件的生产。最近对粉末冶金技术应用不断增长的需求来自宇航工业领域，这不仅是由于粉末冶金产品以其高温性能优异、微观组织结构理想而极具吸引力，而且还在于该技术提供了一套直接生产接近产品最终形状的近净成形工艺方法。

粉末冶金技术是一种直接成形少余量或无余量制品的工艺方法，其机加工切削量极小，因此从本质上讲可极大提高原材料的利用率。并且，同传统的铸造冶金工艺方法相比，粉末冶金工艺的能耗低，这一优势在进行工业大批量生产时尤为突出。除上述优点外，粉末冶金技术也存在着不足，主要表现为：需要配备压力机和烧结炉等设备；烧结产品的表面积大；制造大尺寸构件时难与传统工艺方法相竞争；此外，粉末冶金产品在作为重要主承载构件应用时也受到限制，这主要是由于缺乏实际有效的质量保证工艺手段用以探测构件产品中残余的微小孔隙或其它缺陷，但这并不是具体的粉末冶金工艺本身造成的，在许多应用场合，这一问题已借助于在粉末冶金工艺过程中增加锻造或挤压等后续精加工工序而得以解决。

粉末冶金工艺过程可大致分为以下几个具体步骤（见图 4-2）：粉末生产；压制成型和烧结，若压制成型和烧结经同一过程完成则称为热压。有时因需要还将在以上骤进行之后施以进一步的变形加工。在以下各节中，我们将对上述工艺过程详细加以描述，同时对粉末冶金技术在材料加工领域中的实际应用也加以介绍。

## 4.2 粉末生产

粉末的粒度、形状和纯度是评价粉末质量的重要参数。为生产出满足需求的高性能金属和合金粉末，人们进行了许多努力，现已开发出一系列适宜的工艺方法。理论上讲，各种粒度大小的粉末都可用以制备粉末冶金产品，但具体实践考察结果显示，粉末颗粒的尺寸小、粒度分布均一更有助于有效充填预成型坯中的体积空间。粉末预烧结坯中孔洞的几何尺寸与粉末颗粒的大小密切相关，粉末颗粒越细，孔洞的尺寸越小。这些孔洞在粉末压制成型和烧结过程中可被填充闭合，由于烧结是一扩散控制过程，因而细小的孔洞更易于被填充，故此在实际生产过程中，更趋于选择粒度细小的粉末用作粉末冶金的母料。选用颗粒细小的粉末还会带来另外的益处，那就是细小粉末颗粒的比表面积大，可增加烧结过程中的驱动力。但有时这一作法也会给粉末冶金产品性能的改善带来相反的效果，即表面积过大粉末的表面将增生出薄氧化层，该氧化层将有损于粉末冶金材料的性能。在此情况下，选择颗粒直径为 100—300$\mu$m 相对粗大的粉末较为合适。

粉末的另一特征参数是形状。在一些应用场合，例如制造多孔过滤器需要选用球形粉末，而另外一些情况下则需选择不规则形状粉末。球形粉末不易压制成型，通常在较大压制成型压力或热压条件下使用，因为热压过程中可同时施加高温和高压。

金属粉末可采用多种工艺方法进行生产，这些工艺包括机械粉碎、化学合成、化学分解或沉淀、电化学沉积以及金属雾化等，一般根据金属的性质、粉末材料的应用目的、粉末所需粒度及工艺的经济效益来选择具体的生产方法。表 4-1 列出了制造不同金属粉末的工艺方法，在以下内容中我们将逐一加以介绍。

**表 4-1 粉末制备工艺方法**

| 材料 | 方法 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 机械粉碎 | 化学还原 | 化学分解 | 化学沉淀 | 电化学法 | 物理雾化 |
| Al/Al 合金 | | | | | | × |
| Be | × | | | | × | |
| Co | | × | | | | |
| Cu | | × | | × | × | × |
| Cu 合金 | | | | | | × |
| Fe | × | × | × | | × | × |
| Steels | | | | | | × |
| Mo | | × | | | | |
| Ni | | × | × | × | | |
| Ni 合金 | | | | | | × |
| Ag | | | | × | × | × |
| Ta | | × | | | × | |
| Sn | | | | | | × |
| Ti | × | | × | | | × |
| Ti 合金 | | | × | | | × |
| W | | × | | | | |
| Zr | | | × | | | |

### 4.2.1 机械方法

#### 4.2.1.1 粉碎

碾碎和研磨形式的机械粉碎，可能是目前所有制备粉末的工厂中，依然沿用的古老的粉末生产方法。机械粉碎通常是将欲粉化加工的金属放入载有特定研磨介质的容器中进行碾磨。因研磨方式的不同，研磨介质也各不一致，可能是硬质球，甚至硬质棒。滚筒式球磨机是最常用的机械粉碎设备，这种球磨机配有适应不同需要的球磨介质。机械粉碎加工分为干磨和湿磨两种形式。粉末的粒度取决于球磨介质的尺寸和形状以及其它球磨工艺参数。为更有效细化粉末颗粒，可采用高能球磨工艺，用于高能球磨的设备有振动式球磨机、对磨式球磨机和大直径球磨机（参见第 5 章 5.2 节）。各种碾磨设备的粉碎效能和粉化粒子所能达到的粒度如图 4-3（Kuhn 等，1984）所示。

甚至塑性材料，在研磨前进行预脆化处理，也能采用机械粉碎的方法进行粉化加工。例如，将金属钛氢化处理成钛的氢化物，或将不锈钢经活化处理后，就可进行机械粉碎。机械粉碎也是粉末合批（不同粒度同种材料粉末的混合——译者注）过程中将不同组元进行混合的有效方法。

·p.146·

采用机械粉碎方式制备的粉末形状大都不规则，但通过调整粉碎加工方式，在某种程度上可控制粉末的形状，例如，湿磨比干磨更容易得到片状粉末颗粒。机械粉碎过程中，由于研磨介质间的相互磨耗，使所制备粉末的纯度受到影响，因此机械粉碎只适用于那些对粉末形状和纯度要求不高的场合。但借助于特种机械研磨工艺方法，也可提高粉末的纯度。气体喷射粉化技术就是一种提高粉末纯度的很好方法，这种技术不再采用钢球等球磨介质，而是通过驱动粉末颗粒使其相互撞击或者促使粉末颗粒撞击同种成分



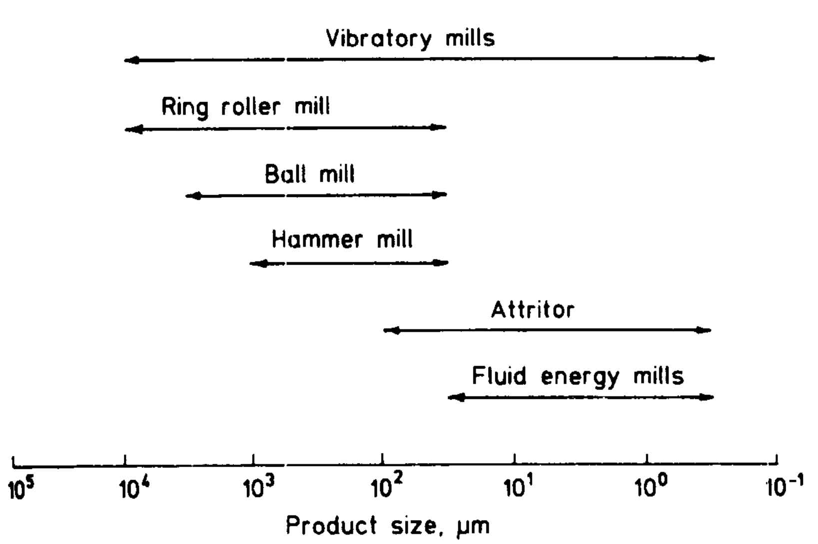




图 4-3 各种机械粉碎设备所制取粉末的粒度分布图

的靶材而进行的粉碎过程，用以驱动粒子运动并互相撞击的能量来自喷射气流。在这样一种逆流喷射悬流床式研磨装置中，数股高速喷射的气流提供动力，吹动粉末颗粒在旋流床中相互激烈撞击而粉碎成细粉（Joensson 和 Hohmann，1987）。这种工艺方法通常用来粉碎过于粗大而不能直接用于粉末冶金生产的高纯快速凝固粉末颗粒。

4.2.1.2 机械合金化

Benjamin 于 1976 年将机械粉碎技术加以改进，发展出一种直接混合粉末制取合金化强化及沉淀强化材料的新工艺，这种方法就是在研磨机或高速球磨机中进行的所谓机械合金化，简称 MA。这种方法是使待加工粉末在球磨机内进行粉碎过程中，被焊合、打碎、再焊合，这一过程不断持续下去，导致各组元的均匀弥散分布。Gilman 和 Benjamin 两人于 1983 年将机械合金化过程的各个阶段给予了详尽描述，如图 4-4 所示。由机械合金化方法所能获得的粉末弥散度非常高，弥散质点间距可降至 0.5μm 以下，甚至在粉末的 X 射线衍射谱上，合金元素的分布也显得十分均匀。粉末颗粒与球磨介质的相互撞击过程中，粉末颗粒之间在球磨介质表面发生着焊合、再焊合及相互融合的作用。这可从随粉碎时间的延长，粉末颗粒粒度发生变化得到证实：通常可见，经长时间粉碎加工后，粉末颗粒的尺寸增大。这表明被撞击的粉末颗粒在球磨介质的表面发生了焊合。上述情况的产生，可能是由于粉碎和机械合金化过程是在高速球磨机中进行，产生大量的热量，这些热量加速了粉末颗粒之间及粉末颗粒中各组成元素间的相互扩散并促进变形粉末发生再结晶。

最近的实验结果也应验了这种扩散与再结晶假设的正确性。实验所选择的材料为含有弥散强化质点的 Ni-Cr 合金和不含弥散强化质点的 Ni-Cr 合金。研究结果表明，冷加工和再结晶循环加速了各合金元素的扩散，在机械合金化过程中确实发生了合金化现象（见图 4-5）。另外还发现，由于含有弥散强化质点合金中的再结晶过程受到抑制，该材料中的机械合金化进程相应变缓。

机械合金化加工的粉末因其冷变形功大，故不易被压实致密，所以需要采用热压、

热挤压或热轧制等高温压实方法进行压坯，并随后进行热机械变形加工，使粉末产生拉

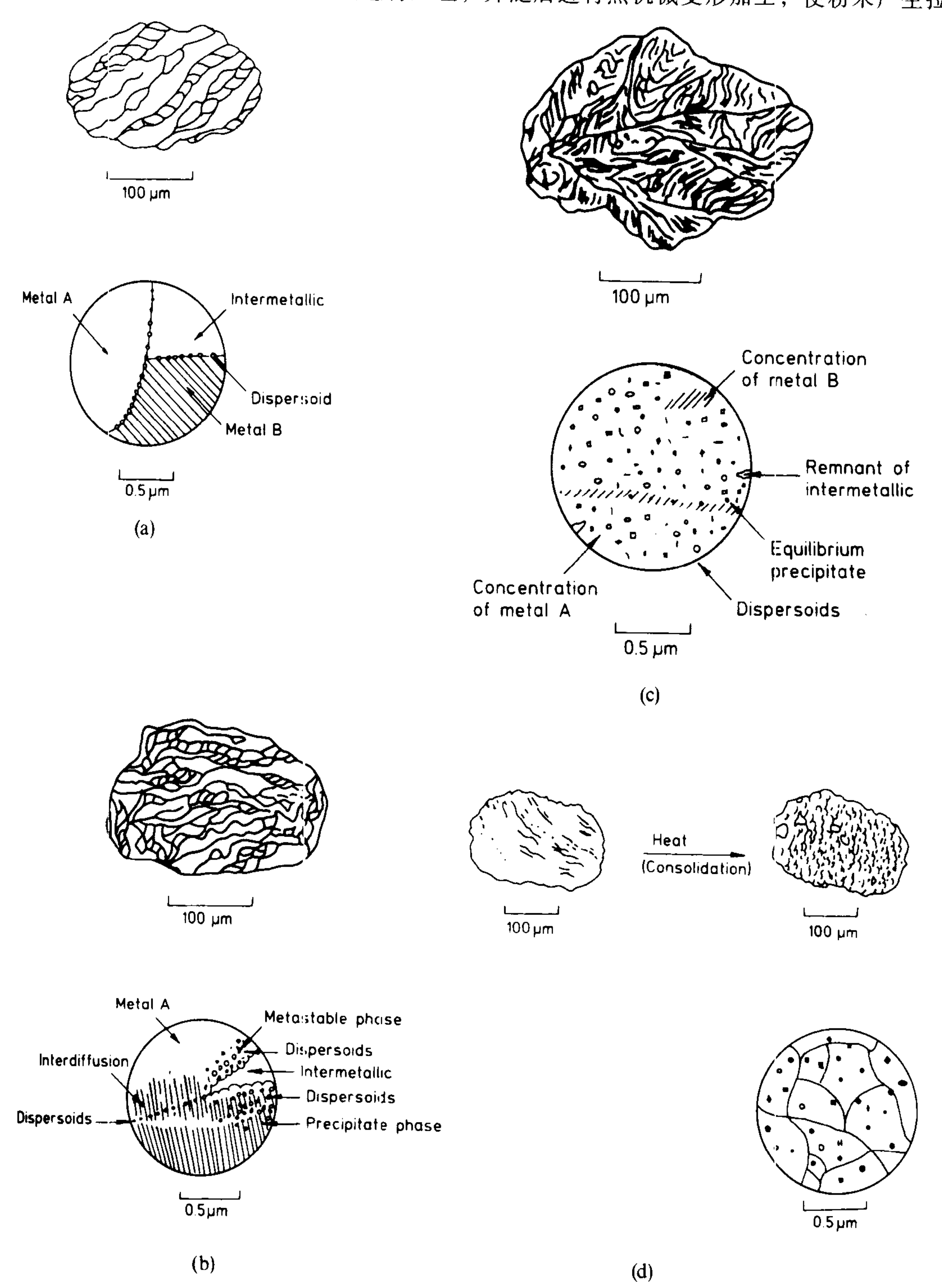



图 4-4　机械合金化工艺阶段过程示意图（Sundares 和 Fores，1987）：
（a）起始加工阶段：粉末间发生强烈冷焊；（b）中间加工阶段：冷焊在一起的粉末被迅速打碎；（c）最后加工阶段：粉末间发生适度冷焊；（d）充分机械合金化的粉末加工后发生强烈变形的组织形态：弥散质点均布于细小晶粒内部

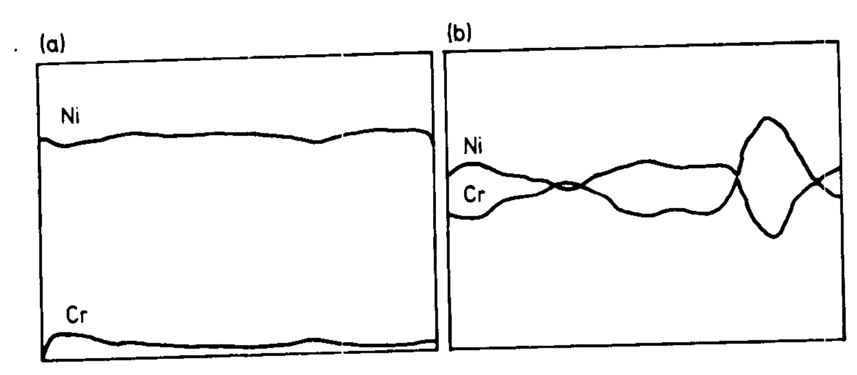



图 4-5　$ThO_2$ 对 Ni－20Cr 合金机械合金化程度的影响（Bhagiradha Rao 等，1986）：
（a）含有 $ThO_2$ 质点合金的 EPMA 扫描图；（b）不含 $ThO_2$ 质点合金的 EPMA 扫描图

长的晶粒组织结构形态，以提高材料的高温蠕变抗力。

·p.148·

目前，机械合金化技术主要用于生产氧化物弥散强化的镍基、铁基及铝基合金。机械合金化高温合金以其高温性能优异而获得在飞机、工业汽轮机、发电设备及热处理炉上的应用。对机械合金化铝基合金的某些实际应用也正在展开，这些铝基合金的合金化过程与增生第二相的过程有机统一起来，使得基体铝中同时弥散分布有 $Al_2O_3$ 和 $Al_4C_3$ 强化质点。

最近，对机械合金化技术有了新的认识（Sundaresan 和 Fores，1987）。利用机械合金化方法，可以使传统熔铸凝固工艺难以加工或不能加工的液态难溶或固态难溶合金体系，在其固态母相中获得均匀分布的第二相。$Nb_3Sn$ 超导合金、Mg－Fe/Cu/Cr 超耐蚀合金及 Mg－Ti/Fe 储氢合金便是其中几例。此外，由于机械合金化加工过程中产生极大的冷变形功，这种方法因此被认为可用来制备非晶相，目前正尝试应用于一些多组元合金体系中。本卷书第 5 章第 5.5 节亦对机械合金化工艺给予了介绍。

### 4.2.2　化学方法

有许多化学反应通常可为金属粉末的制备提供很好的方法，这些反应可以是金属矿石的还原反应，也可以是金属化合物的合成反应、沉淀反应或分解反应。控制上述反应的化学方程式如下所示。

一氧化碳或氢气的还原反应，其表达式为

$$MO + H_2 \rightarrow M + H_2O \tag{4-1}$$

$$MO + CO \rightarrow M + CO_2 \tag{4-2}$$

碳化物或氢化物的分解反应，例如：

$$Fe(CO)_5 \rightarrow Fe + 5CO \tag{4-3}$$

$$TiH_2 \rightarrow Ti + H_2O \tag{4-4}$$

固溶液体或气体化合物的沉淀反应，例如：

$$CuSO_4 + H_2 \rightarrow Cu + H_2SO_4 \tag{4-5}$$

$$ZrCl_4 + 4Na \rightarrow Zr + 4NaCl \tag{4-6}$$

不同组元的合成反应，例如：

$$MoO_3 + 2Al + 2Si \rightarrow MoSi_2 + Al_2O_3 \tag{4-7}$$

在选择某一化学反应用于粉末生产时，需综合考虑各种因素。粉末生产的可行性和经济效益取决于该反应的热力学和动力学，而所制备粉末的性能则与反应过程中生成物的成核和长大参数密切相关。

4.2.2.1 还原

利用 Hoganaes 工艺（Geotzel，1949）生产铁粉是粉末冶金技术发展历程中的早期实践之一。Hoganaes 工艺是基于使用了产于瑞典的高纯铁矿石而建立发展起来的，利用这种方法制备的高质量铁粉，纯度高，流动性好，是供优质压制和烧结制品粉末冶金生产需要的理想原料。这种工艺将 $Fe_3O_4$ 铁矿石与焦炭及石灰石混合后，在 1475K 左右进行还原反应，石灰石在反应过程中用于吸收硫。该还原反应过程中所需要的能量部分来自一氧化碳燃烧所放出的热量。反应结束后，将反应过程中生成的海绵态铁分离出来，经研磨粉碎再置于氢气中退火，即可获得纯铁粉末。

此外，还可采用氢气还原轧钢铁磷（热轧钢锭过程中产生的表面氧化皮——译者注）的方法生产铁粉。这种工艺的还原温度较 Hoganas 方法的低（1300K），但该反应的进行需要维持一定的临界氢气分压，因此，生产过程中，被还原的氧化铁无论是以连续方式还是半连续方式送入，均需向还原炉中持续通入氢气。

以氢气还原反应方法制备金属粉末的一个重要工业应用例子是生产钨粉（Borchers，1979）。在该生产过程中，还原反应只不过是整个复杂工艺过程的一部分。钨粉生产的主要过程为：首先经过一系列溶解、再沉淀反应将精铁矿石粉转化为高纯的仲钨酸铵（简称 APT），然后将由热分解仲钨酸铵得到的氧化物（$WO_{3-x}$，钨的低价氧化物）以半连续方式送入通有干燥氢气的筒状炉中进行还原。反应过程中，借助于调整氢气与水蒸气的分压比（$P_{H_2}/P_{H_2O}$）来有效控制反应的速度和还原钨粉的粒度，该气体分压比取决于气流速度、还原温度、氧化钨料床的高度以及进料速度等具体工艺参数。

有些情况下，金属氧化物难于用碳或氢还原，因此选用碱金属或碱土金属作为还原剂，例如可以用热钙还原氧化铁的方法制取铁粉，其反应方程式为

$$TiO_2 + 2Ca \longrightarrow Ti + 2CaO \qquad (4\text{-}8)$$

反应生成的 CaO 将还原出来的金属钛隔开，因此由该反应制得的还原钛产物是钛粉。但由于该反应放热，难于控制，故以氢化钙代替金属钙充作还原剂，反应方程式则变为

$$TiO_2 + CaH_2 \longrightarrow Ti + Ca(OH)_2 \qquad (4\text{-}9)$$

更换还原剂后，可对反应过程和反应生成的钛粉粒度加以一定控制。但上述反应的实际应用意义不是很大，这是因为这种方法制取的金属粉末纯度低，杂质多，只能用来制备非承载或辅助承载的器件。尽管如此，这种反应仍有其实用价值，通过合理调控反应过程中合成的氧化物，能够获得细小氧化物质点弥散于金属基体中的复合粉末，进而制得诸如氧化钍或氧化钇弥散强化的镍基或镍铬基合金。

4.2.2.2 分解

镍粉和铁粉均可用分解其羟基化合物的方法制取。制备羟基铁粉的工艺过程如图 4-6 所示。首先是羟基铁的制备，将高压一氧化碳通过加热的金属铁，生成气相羟基铁，高压下气相羟基铁凝聚为液相；接下来再将经分馏提纯的液态羟基铁置于温度为 400K、

压力为一个大气压的条件下进行分解，以制取纯度高、粒度细小的金属铁粉（Queneau 等，1969）。生产过程中通过优化工艺参数和条件，可防止分解反应在反应器壁上发生，以确保分解反应在反应器中的加热空间内自发进行，从而得到纯度可靠、颗粒形状适宜的金属铁粉。另外复杂羟基化合物，如 Pt $(CO)_2Cl_2$ 以及有机金属化合物都可用于分解制取纯金属粉末。

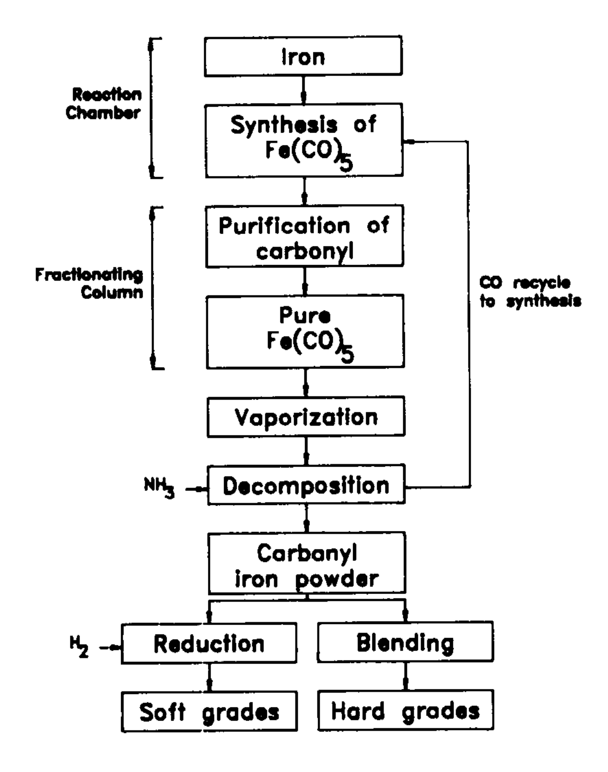



图 4-6 羟基铁粉生产工艺流程图

借助于氢化-脱氢工艺对氢化钛或氢化铬进行分解，也是制取钛粉或铬粉的有效手段。具体作法为：先将这类金属或合金在 700—900K 的温度范围内以及一定的压力下，通过反应转化为金属氢化物，然后再将这些易于粉碎的脆性氢化物研磨成所需粒度的细粉，最后将这些细粉放入真空中加热分解，即可制得金属粉末。

4.2.2.3 沉淀

有时，可用铁置换铜盐水溶液（一般为硫酸铜溶液）中的铜离子的方法制取铜粉。在这类反应中，金属粉末的沉淀受控于溶液的 pH 值参量。气体也可用来置换金属盐化物溶液中的金属离子，例如采用氢气作还原剂，反应的离子方程式为

$$M^{++} + H_2 \longrightarrow M^0 + 2H^+ \tag{4-10}$$

反应的平衡常数由下式给出：

$$K = [H^+]^2/[M^{++}]P_{H_2} \tag{4-11}$$

镍粉和铜粉均可采用这种方法，直接由它们的浸渍矿石粉制取。在制备金属粉末的沉淀反应中，可借助添加有机表面活化剂来控制粉末的特性，这样的物质有多种。由此可将沉淀法加以改进，例如通过向金属盐化物的水溶液中加入适量的第二相粒子，沉淀出复合粉末颗粒。

气相沉积法有时也可用于制备金属粉末，从难熔金属钨或钼的气态六氟化合物中沉淀制取细小球形钨粉或钼粉便是其中一例。

4.2.2.4 自蔓延高温合成

自蔓延高温合成是最近发展起来的用于制备陶瓷粉末、难熔化合物粉末和难熔金属合金粉末的技术。在这种工艺过程中，将由反应混合物制成的多孔压坯与钨极加热线圈相套后，引起反应物产生放热反应，该反应以自持续燃烧波的形式蔓延至整个多孔压坯，在燃烧波推进之处反应物转变为生成物，其反应过程机制示意图如图 4-7（Cridor, 1982）。随反应温度的变化，反应合成的方式也不尽相同。合成反应可能是完全固态的、半固态的和完全液态的，分别称为无气燃烧合成、渗透燃烧合成和凝聚燃烧合成。上述三种合成方式中，无气燃烧合成可用来生产适于粉末冶金应用需要的各种粉末（Munri 和 Anselmi-Tamburni，1989）。

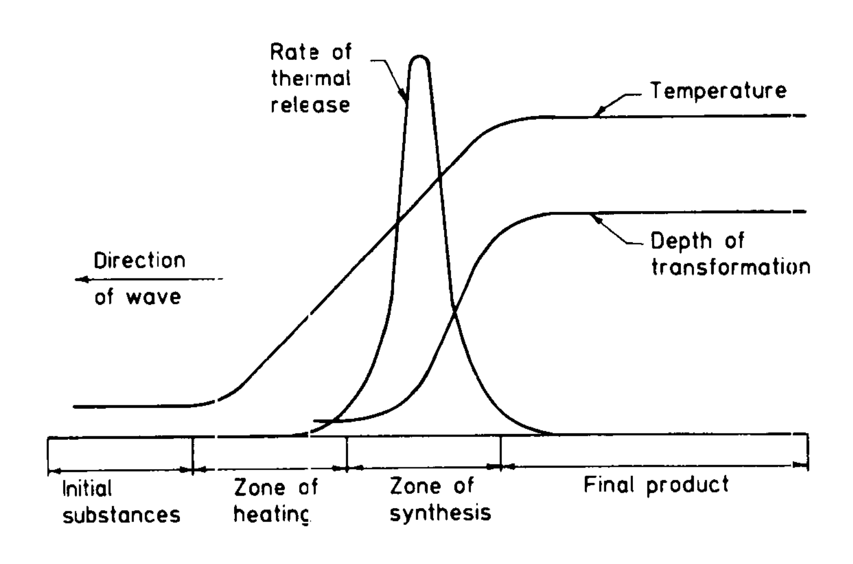



图 4-7 自蔓延高温合成反应绝热组织平衡图（Crider, 1982）

·p.151·

具体合成反应需由燃烧过程的绝热温度、燃烧波的速度依据反应合成物的激活能来确定。对于适用的合成反应来讲，其燃烧绝热温度 $T_{ad}$ 必须小于反应合成物的熔点（Munri，1988）。反应合成物的绝热燃烧温度 $T_{ad}$ 可根据其形成焓（$\Delta H_0$）和等压热容（$C_{ps}$）来计算，将所得到数值与反应合成物的熔点温度相比，就可推断该合成反应的可行性。

自蔓延高温合成技术的能耗低，因此具有很好的经济效益。另外由于反应过程中放热，所以高温合成时间短，可保证粉末的纯度。亚稳平衡相如立方 TaN，以及复合材料如 $MoS_2$/Nb 均可采用这种方法制备，在前苏联，这种技术已用于生产 TiC 研磨粉、TiNi 形状记忆合金以及 $MoSi_2$ 加热元件。

### 4.2.3 电化学方法

将由电解液（金属盐水溶液）中沉积到电解槽阴极上的海绵状高纯金属加以粉碎，可制取金属粉末，这种方法主要用于生产铜粉和铁粉（Willis 和 Klufston，1959）。将熔融金

属盐电解也曾用来生产钨粉和铍粉(Miller，1959)。具体生产过程中的一些因素，如电解电流密度高、电解溶液中金属的浓度低、电解液温度低、向电解液中添加提高电解液粘度的活化剂，均有利于产生粒状沉积物。但所有这些需求又降低了沉积速度，提高了生产成本，因此作为一种能耗大、费用高的粉末生产方法，电化学正逐步被淘汰。

### 4.2.4 物理方法

雾化法是一种将液态熔融金属或合金打碎成金属液滴并使之凝固成粉末颗粒的方法。由于这种方法的通用性好，所制备粉末的纯度高，颗粒的形状可控，雾化法正成为一种日益普及的低成本大批量生产金属粉末的方法。

目前存在多种可用于将液态金属打碎成细小液滴并随后借助于与周围介质的热交换而使液滴凝固的工艺，其中最常用的是利用高速气流或水流冲击液态金属的方法。由于这类方法只适用于与气体射流或水射流不发生反应的金属或合金，因此又发展了使液态金属流借离心作用力分散碎化成液滴的离心雾化法，以满足制备易受气体污染的活性金属及高温合金粉末材料的需要。此外，雾化工艺还包括用于特殊情况的真空雾化、超声雾化等方法。

#### 4.2.4.1 雾化原理

在常规的雾化生产中，熔融金属由漏嘴喷出所形成的液态金属流被高压气体射流或高压水流撞击碎化为液滴，其过程如图 4-8 所示。在与气体射流或水射流的相互作用过程中，液态金属流受撞其表面首先发生破坏并随即在射流剪切力的作用下分离出条带，这些分散出来的条带又被能量巨大的射流撞碎成尺寸更小的金属液滴（Shinde 和 Tendulkar，1977；Lawley，1977）。

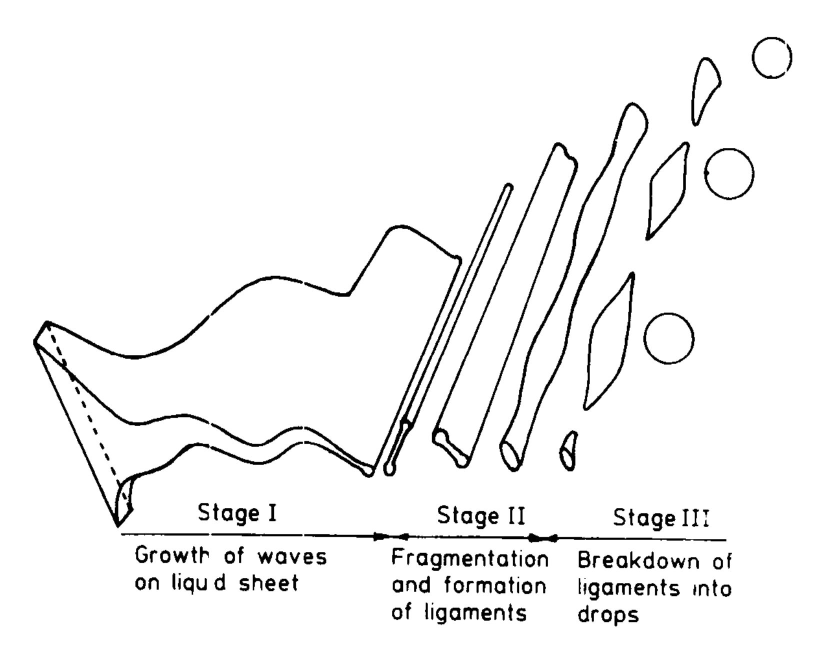



图 4-8 雾化过程中金属液滴形成机制示意图（Lawley，1981）

液态金属流的速度由下式给出：

$$v = A[2g(P_l - P_g)/\rho]^{0.5} \tag{4-12}$$

其中，$A$ 为几何常数，$g$ 为重力加速度，$P_1$ 为液态金属溅射压力，$P_g$ 为雾化气体压力，$\rho$ 为液态金属流密度。

雾化过程中，液态金属流离散为条带的剪切力决定于雷诺数 Re。而雷诺数则与液态金属流的尺寸、密度及粘度有关。

至今，用于计算雾化粉末颗粒平均尺寸的经验公式有多个。其中最常用的为下式：

$$d = A\frac{\sqrt{\gamma}}{v\sqrt{\rho}} + B\left(\frac{\sqrt{\eta}}{\rho\sqrt{\gamma}}\right)^{0.45} \cdot \left(1000\frac{f_1}{f_a}\right)^{1.5} \tag{4-13}$$

其中，$\rho$ 为液态金属流密度，$\gamma$ 为液态金属表面张力，$\eta$ 为液态金属粘度，$v$ 为液态金属流与气体射流间的相对速度，$f_1$ 为液态金属流速，$f_a$ 为气体流速，$A$ 为常数，$B$ 为常数。

·p.153·

另一个计算粉末颗粒尺寸的公式为

$$\left(\frac{d}{d_1}\right) = K\left[\left(\frac{\eta_1}{W\eta_g}\right)\left(1 + \frac{f_1}{f_a}\right)\right]^{0.5} \tag{4-14}$$

其中，$W$ 为 Weber 数，$d_1$ 为金属液流直径，$\eta_1$ 为液态金属动态粘度，$\eta_g$ 为气体动态粘度，$K$ 为常数。

上述各式均表明，雾化粉末颗粒的尺寸随液态金属表面张力的降低而减小，随雾化介质速度的提高而增大。具体实践生产中，对于给定的喷嘴设计，粉末颗粒的平均粒度受控于雾化介质的压力和气体射流间的顶角，顶角越大，雾化粉末颗粒的尺寸越小。

气体雾化或水雾化粉末颗粒的形状依赖于液态金属的表面张力和金属液滴的凝固速度(Lawley,1977)。金属液滴的表面张力趋于使液滴球化,而冷却速度的高低则限制这一凝固过程完成所需的时间。例如,如果液滴凝固时间较液滴球化所需时间长,则得到的粉末颗粒为球形。因此,为获得细小的球形粉末,应使液滴在碰到雾化舱壁前的凝固过程尽可能长。因此,雾化铁粉和铜粉常常是球形的,而雾化铅粉和锡粉则为不规则状。

此外，其它因素也会影响雾化粉末的形状，例如，尽管液态铝和液态锌的表面张力均很高，但由于氧化作用，二者在雾化过程中趋于凝固成不规则形状的粉末颗粒。

由于工艺设计上的差别，离心雾化的机理与上述情形不同。离心雾化法是使熔融金属由高速旋转容器的边缘飞溅出来，并借助于容器旋转产生的作用于其上的离心力而散射成熔滴。因为不存在气体射流，故离心雾化工艺的冷却速度低，所雾化的粉末颗粒往往是球形的。但有时也会发生金属熔滴在撞到雾化容器壁前的飞行时间短于熔滴球化所需时间的情况，该条件下，熔滴撞到器壁凝固所形成的粉末颗粒大都为扁平形。

由于旋转作用，熔融金属被甩向金属熔池的四周，形成环形流，而处于边缘的液态金属极不稳定，裂化成金属细丝流，这些液态金属丝随后又分裂为液态金属液滴，在大尺寸液态金属液滴周围散布有更为细碎的液滴，形成被称为“卫星”颗粒的结构。

大粉末颗粒的尺寸由金属液滴的表面张力和液滴所受离心力的平衡决定，其平均直径的计算公式为

$$d = \frac{A}{\omega}\sqrt{\frac{\gamma}{D\rho}} \tag{4-15}$$

其中 $\omega$ 为角速度，$\gamma$ 为液态金属表面张力，$D$ 为金属熔池直径。

上述公式只能用于粗略计算大颗粒粉末的粒度，而不能用来计算和预测其周围颗粒

的粒度及分布，这是由于至今对这些“卫星”颗粒的形成机理还不甚了解。

·p.154·

摩擦力、重力和离心力的平衡决定了雾化颗粒的飞行轨迹，于是由此可很容易计算出雾化粉末的飞行轨道。下式给出了金属液滴的冷却 $\Delta H$ 与冷却时间 $\Delta t$ 之间的关系：

$$\Delta H = -\pi K d \mathrm{Nu}(T_d - T_g)\Delta t + \pi e s d^2(T_d^4 - T_w^4)\Delta t \qquad (4\text{-}16)$$

其中 $T_d$ 为金属液滴温度，$T_g$ 为气体温度，$T_w$ 为雾化室内壁温度，$e$ 为金属液滴粘度，$s$ 为斯特藩－玻尔兹曼常量，Nu 为冷却气流的 Nusselt 数。

根据（4-16）式，可合理设计雾化的冷却参数和雾化室的尺寸。

#### 4.2.4.2 气体雾化与水雾化

·p.155·

图 4-9 示出了一套典型的雾化装置，该装置由金属熔化室、雾化室、粉末干燥和收集器等组成。几种典型雾化方法的工艺参数列于表 4-2 中，所雾化粉末的形貌则如图 4-10所示。具体生产过程中，任何一种工业熔化炉均可用来熔化金属，但对于那些易于污染的复杂合金，则需采用真空感应熔化和电子束加热熔化的方法。熔融金属经由浇注漏斗上部的陶瓷过滤器和漏斗底部的浇铸口注入雾化室，浇铸口控制下降金属液流的形状和尺寸。当金属液流经过雾化喷嘴系统时，被高速雾化介质（可能是气体、空气或者水）射流撞击粉碎成细小的金属液滴。随后这些液滴又被雾化气流夹带着在雾化室内高速运动，并借助于对流散热凝固成粉末颗粒。可通过采用冷却雾化气体或由雾化室底部向雾化室注入预冷气体的方法来提高金属液滴的凝固冷却速度。

·p.156·

**表 4-2 典型雾化工艺**

| 工艺参数 | 液态金属流 | 水流 | 气流 |
|---|---|---|---|
| 流量 | 4.5—90kg/min | 100—400 1/min | 1—14m³/min |
| 流速，m/s | — | 70—230 | 20—超音速 |
| 压力，MPa | — | 5.5—21 | 0.3—8.5 |
| 过热度，℃ | 70—150 | — | — |

被雾化金属的活性和雾化介质的成本是选择雾化射流介质的主要依据。空气和水的成本低，但与许多熔融金属发生反应；惰性气体则很贵，因此必须选择可回收循环使用的惰性气体，如氦气作雾化介质。表 4-3 示出了不同惰性气体对金属熔滴对流冷却热传导系数的影响，由此可见，各种惰性气体的热传导特性不尽相同。上述这些因素控制着粉末颗粒的粒度和一些性能，但不会影响雾化机理，因为雾化机理与雾化介质无关。

**表 4-3 金属熔滴在不同惰性气体中的对流冷却热传导系数**

| 冷却气体 | 不同直径熔滴的热传导系数 $W\times10^{-3}/(m^2\cdot K)$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 (μm) | 10 (μm) | 100 (μm) | 1000 (μm) |
| 氩气 | 49.0 | 11.8 | 3.3 | 1.02 |
| 氮气 | 70.8 | 16.8 | 4.7 | 1.45 |
| 氦气 | 350.0 | 60.0 | 10.0 | 3.00 |



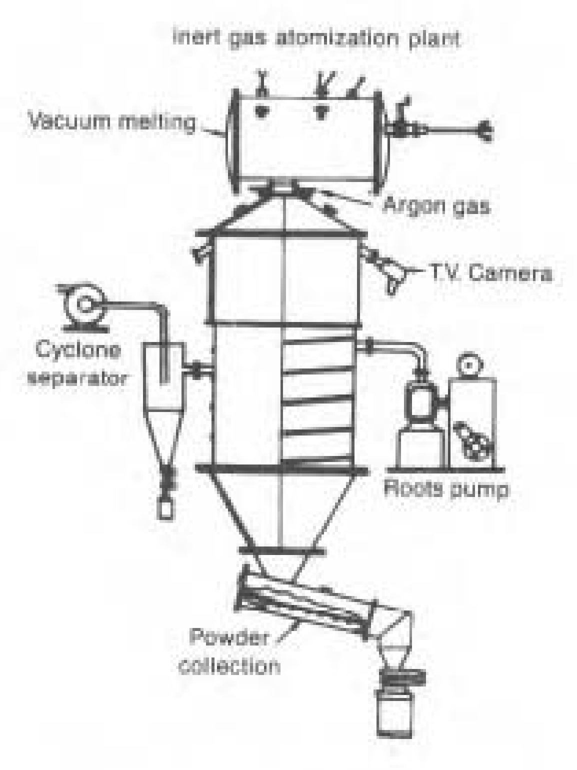



图 4-9 惰性气体雾化装置（经 DMRL 同意）

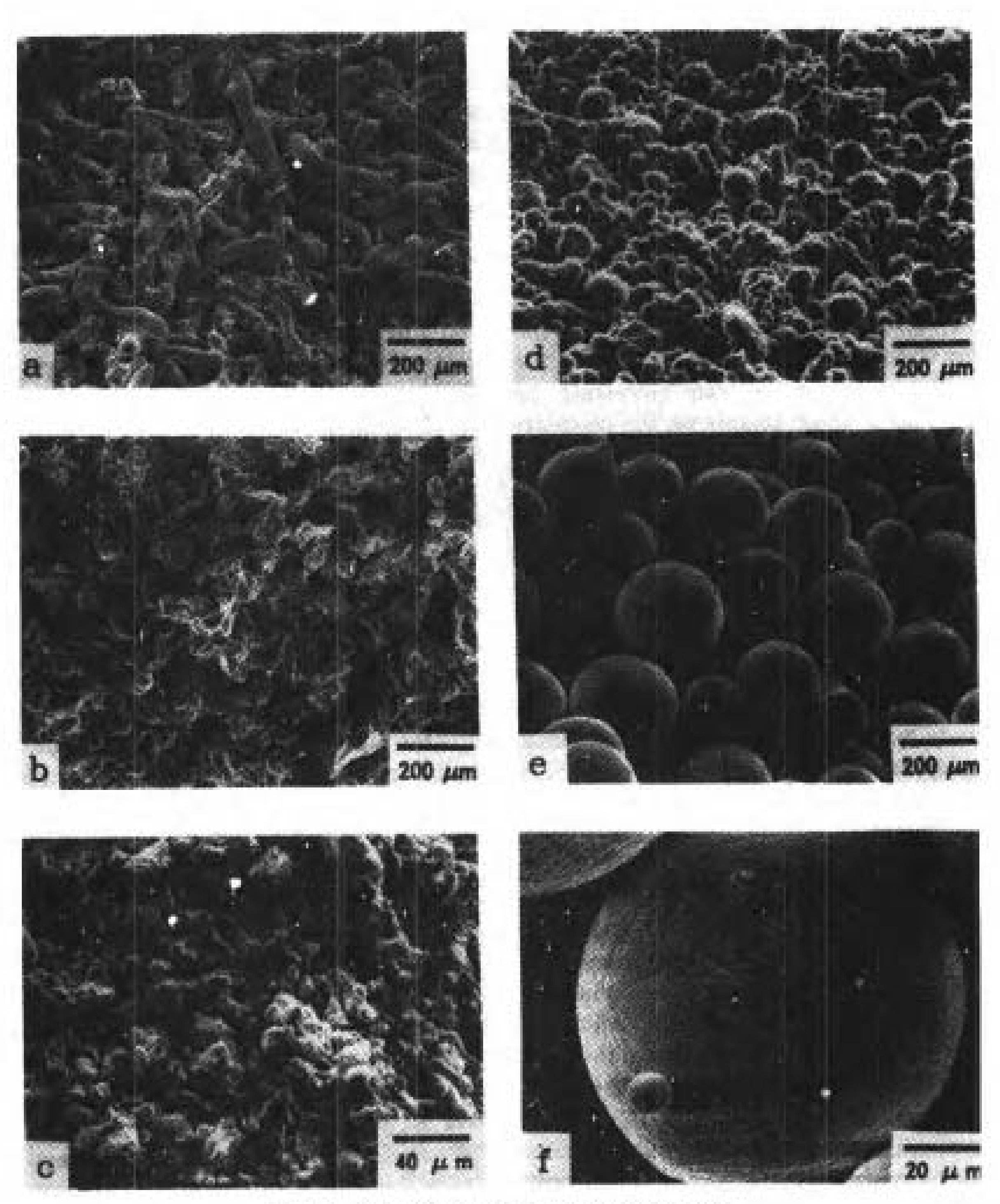



图 4-10　各种雾化金属粉末颗粒的微观组织形貌

(a) 水雾化青铜粉；(b) 水雾化铝粉；(c) 水雾化高速钢粉；(d) 超声气体雾化铝粉；(e) 氩气雾化 Nimonic80A 合金粉；(f) 氩气雾化的 Astroloy 合金粉

喷嘴设计则控制金属雾化的效率，因此决定了雾化粉末的最终性能。可将雾化喷嘴设计为围绕金属流的同轴环形槽喷嘴或多个独立喷嘴的组合等形式（Klar 和 Fesco，1984）。喷嘴设计上的差别又衍生出“自由降落”式和“限制”式两种雾化方法。就自由降落式雾化而言，液态金属流在距喷嘴出口一定距离处被击碎，而对限制式雾化来讲，金属流则在喷嘴出口处被击碎。限制式雾化方法的能量传递效率高，用于气体雾

化。

水雾化工艺的顶角小于气体雾化，其喷嘴装置设计为自由下落式。采用水雾化工艺难于获得细小的球形粉末，因此水雾化粉末颗粒的形状大都是多角形不规则状。另外，水雾化工艺只适用于粉末颗粒表面的氧化物易于采用机械方法或化学方法去除的金属或合金。

#### 4.2.4.3 离心雾化

离心雾化法可制得纯净的粉末产品，这是促使其建立并发展的源动力。该种工艺避免了液态金属同气体射流及雾化喷嘴的接触，金属液流在整个雾化过程中均可保持不受污染，因此非常适用于雾化活性金属，如钛和锆的金属粉末。至今已发展了多种离心雾化工艺方法，现列于表4-4中。根据离心雾化过程中能量的传递方式，这些方法大致可分为能量直接传递雾化法即金属熔池本身在旋转，和能量间接传递雾化法即将液态金属浇至另一旋转体的表面等两大类。

·p.157·

**表4-4 离心雾化工艺**

| 能量传输模式 | 熔化方式 | 工艺方法 | 参考文献（备注） |
|---|---|---|---|
| 直接传输 | 氩弧 | 旋转电极法（REP） | Friedman（1970） |
| | 电子束 | 真空雾化（PSV） | Decours（1976） |
| | | 旋转棒法（RRP） | Arunachalam（1975） |
| | 等离子体 | 等离子体旋转电极法（PREP） | Roberts（1984） |
| 间接传输 | 氩弧 | 离心喷射铸造（CSC） | Hodkin（1973） |
| | 电子束 | 电子束旋转盘工艺（EBRD） | Stephan和Fischhof（1976） |

在上述各种方法中，目前只有旋转电极法(REP)和等离子体加热旋转电极法(PREP)获得较大的发展和实际应用，这两种工艺属于能量直接传递的方法，均是在使被雾化金属棒或合金棒迅速旋转的同时，加热其非固定端。加热在真空电弧炉中进行，起弧加热电极由钨或由与被雾化金属或合金相同的材料制成。已熔化的金属熔滴被离心力抛出，并被充入雾化室的氦气对流冷却，凝固为粉末颗粒，最后散落在雾化室底部的收集仓内。图4-11给出了一种旋转电极雾化工艺的设备简图，目前存在多种与之类似的改进方法。其中一种方法是将旋转机构安装在雾化室外部，而将被雾化金属或合金制成长棒，通过一真空密封圈伸入到雾化室内。而另一种方法则是将被雾化的金属或合金制成多个小电极棒同时装入雾化室，当固定在旋转轴上的合金电极棒被熔化耗尽后，再依次更换新的合金电极棒。更换合金棒时，为保证雾化室内的气氛不被破坏，需要在雾化室内设置手套箱。

对于能量间接传递方式的离心雾化工艺，液态金属经喷嘴喷向一高速旋转充作雾化器的圆盘。被离心雾化的金属液滴由冷氦气迅速冷却凝固成粉末颗粒，因此可获得极高的冷却速度，通常可达$10^5$K/s以上。采用这种方法，人们已成功制取了快速凝固的镍基合金粉末，粉末经等温锻造后，可用来制造燃气轮机的高温涡轮盘。与此相反，旋转

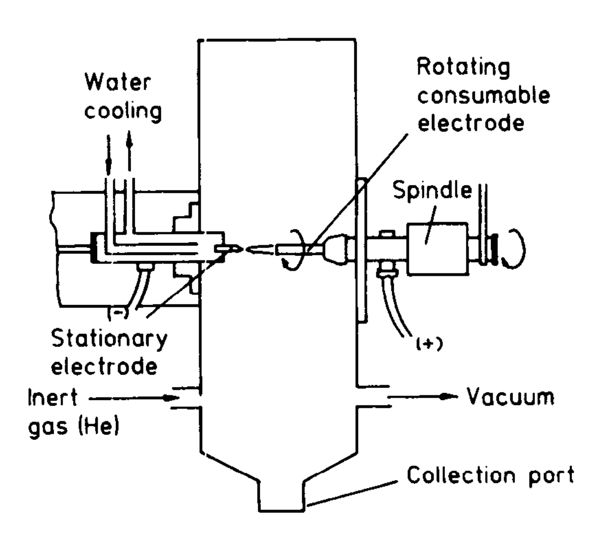



图 4-11 旋转电极雾化工艺示意图（Lebel 和 Ansell，1982）

电极雾化法或等离子体加热旋转电极雾化法的冷却速度仅为 $10^2$K·s，雾化粉末形态为球形的大颗粒，因此不能用来制备快速凝固粉末。

#### 4.2.4.4 超声气体雾化

超声气体雾化法通常用来制备采用常规雾化方法难以获得的细小粉末颗粒。这种工艺的原理同一般的气体雾化方法基本相同，只是用于撞击离散液态金属流的气体射流是以脉冲形式通入的，其频率范围为 40—100kHz。气体射流在激波管中被加速后可获得高达 2 马赫的速度，因此可使金属液滴以极高的冷却速度（$10^6$K/s 以上）迅速凝固成尺寸通常小于 30$\mu$m 的细小粉末颗粒。超声雾化法目前仅限于制备低熔点的铝基合金粉末，尚未获得广泛应用。

·p.158·

#### 4.2.4.5 真空雾化

真空雾化，也称可溶性气体雾化，是利用气体在不同压力下对液态金属的溶解度不同而将金属雾化成粉末的工艺方法。这种方法首先将液态金属在高压下过饱和固溶于可溶性气体中，然后突然释放到真空中，以近乎爆炸的形式将液态金属离散为非常细小的金属液滴，图 4-12 为这一雾化过程的示意图。铁合金、钴合金、镍合金和锆合金均可以氢气为溶解气体而进行真空雾化。真空雾化所得到的粉末颗粒一般为细小球形。由于这种工艺强烈依赖于可溶性气体，因此其实用性不大，目前还未获得大范围应用。

#### 4.2.4.6 快速凝固

为充分利用亚稳平衡相的组织结构特点，发挥快速凝固技术（RSP）的优势，目前已发展了多种快速凝固工艺方法。前述各节所讨论的常规雾化工艺，在一般情况下所能达到的冷却速度为 $10^3$K/s，而借助强制冷却措施所开发的雾化工艺可将冷却速度提高到 $10^4$K/s 以上。这种快速冷却雾化工艺可用来制备快速凝固金属粉末、金属薄片、金属丝和金属带（Grant，1983；Savage 和 Fores，1984）。快速凝固技术是在综合金属雾化技术、

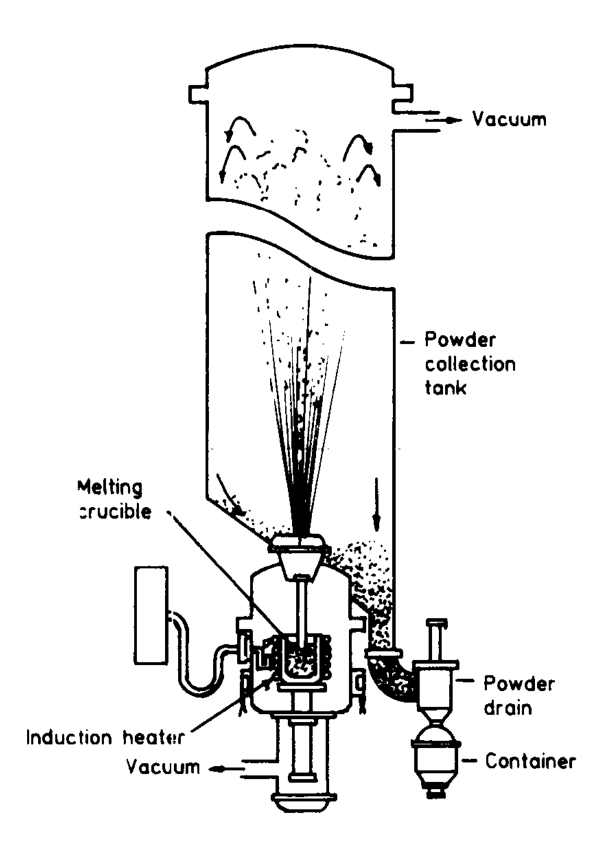



图 4-12　真空雾化装置示意图（Lawley，1986）

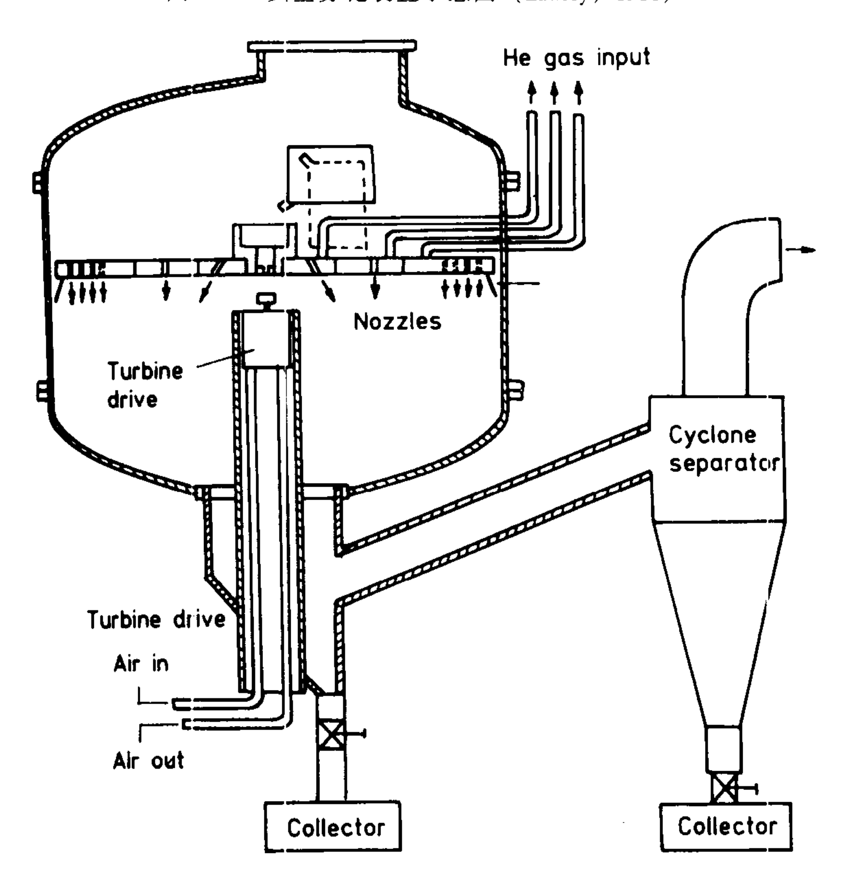



图 4-13　快速凝固雾化装置示意图（Joensson 和 Hohmann，1987）

金属连续铸造技术、金属精炼及金属挤压技术工艺特点的基础上发展起来的（Jones，1981，1982）。快速凝固离心雾化工艺（如图4-13）就是其中的一例，这种方法利用高速（35000转/分钟）旋转的圆盘将液态金属打碎成金属液滴，金属液滴在飞越高速氦气流的过程中凝固成尺寸为25—100μm的粉末颗粒（Cox等，1976）。将金属精炼工艺加以改进，使旋转盘与液态金属熔体接触，可用来制备快速凝固的金属纤维和金属带（见第2章）。

快速凝固雾化粉末可直接进行致密化加工，但如果雾化产物呈带状或纤维状，则需进行粉碎和精磨以满足进一步粉末冶金加工的需要。一般情况下，快速凝固得到的粉末颗粒可直接作为产品使用。对于用来制备致密化构件的粉末，应合理选择致密化工艺，使其在高温暴露的时间尽可能短，以保留快速凝固的组织结构特征（Lee和Crbonara，1985；Fores和Savage，1986）。

·p.159·

**表4-5 快速凝固技术工艺参数及其应用**

| 工艺 | 技术 | 粉末形态 | 粉末尺寸（μm） | 冷却速度（K/s） | 应用 |
|---|---|---|---|---|---|
| （常规）雾化 | 水雾化 | 不规则状 | 75—200 | $10^2$—$10^4$ | Fe，Cu，Ag |
| | 超声气体雾化 | 球形 | 10—50 | $<10^6$ | Fe，Cu，Ag，Al，Ni |
| 离心雾化 | 快速离心室法 | 任意形状 | <50 | $10^6$ | Fe，Cu，Ag，Al，Ni |
| | 快速凝固 | 球形 | 20—100 | $10^5$ | Fe，Cu，Ag，Al，Ni |
| 急冷 | 电子束急冷淬火 | 板状 | 40—100 | $10^4$—$10^7$ | Fe，Al，Ni，Ti |
| 提取精炼 | 双辊雾化 | 片状 | 200 | $10^5$—$10^6$ | Fe，Al，Ni |
| | CBMS | 带材<3mm | 10—100 | $10^5$—$10^7$ | Fe，Al，Ni，Ti |
| | PFC/MD | 宽幅带材 | 20—100 | $10^5$—$10^6$ | Fe，Al，Ni |
| | CME/PDME | 细丝/纤维 | 20—100 | $10^5$—$10^6$ | Fe，Al，Ni，Ti |

## 4.3 粉末性能

正确评价粉末的性能对粉末冶金工艺的可靠性而言非常重要。粉末的性能直接影响粉末冶金工艺的合理选择，其性能不仅代表了粉末颗粒本身的性能，而且决定着粉末体以及粉末体中孔洞的性能，因此，粉末性能的评价过程比较复杂。表4-6列出了有关粉末性能评价的内容。

·p.160·

粉末粒度一贯被认为是粉末最重要的性能之一，通常以粉末颗粒直径的大小表示，尽管并非所有粉末颗粒都是球形的。在对粉末粒度的实际测量中，一般需综合考虑粉末颗粒的大小与形状，有关粉末颗粒形状的简单分类如图4-14所示。粉末颗粒的形状大致可分为一维（颗粒长径比大）针状、棒状或纤维状，二维（颗粒长度与宽度大于厚度）树枝状和片状，三维球状、光滑粒状、不规则及规则多面体状。粉末冶金生产最常用的是三维形状的粉末，这些粉末均以颗粒的平均直径作为简单测量其大小的尺度，通称为“粉末粒度”。实际的粉末体并非由同一颗粒尺寸大小的粉末颗粒组成，因此对粉

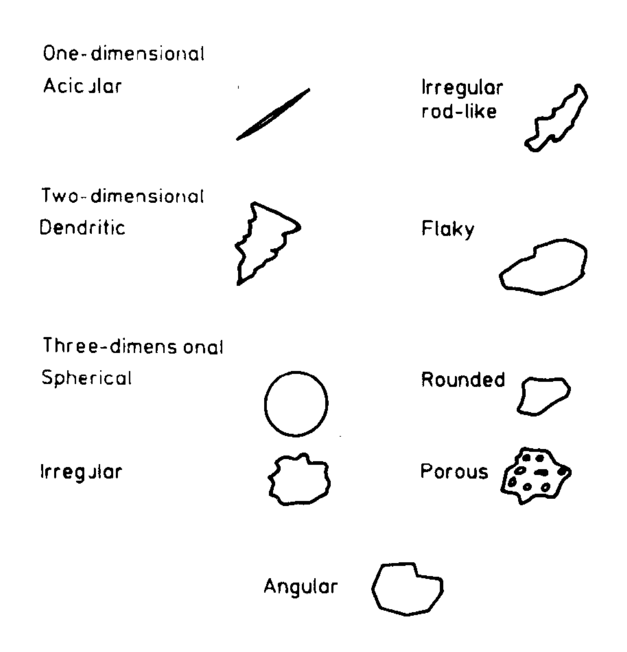



图 4-14　粉末颗粒形状类型示意图

末的描述还必须包括粉末粒度分布这一参数。粉末的粒度分布可能呈正态分布、双峰分布，或者平滑带状分布，甚至也可能为无规分布。

**表 4-6　粉末的性能**

| 粉末颗粒性能的表征 | 粉末体性能的表征 | 粉末体中孔隙性能的表征 |
|---|---|---|
| 颗粒尺寸 | 平均粒度 | 整体孔隙率 |
| 颗粒形状 | 粉末粒度分布 | 粉末颗粒间孔隙率 |
| 密度 | 比表面 | 粉末颗粒内部孔隙率 |
| 表面形态 | 表观密度 | 空隙数 |
| 组织结构 | 压实密度 | 平均空隙尺寸 |
| 晶体缺陷 | 流动性 | 空隙尺寸分布 |
| 气体含量（内含、吸收） | 可压实性 | 空隙形状 |
| 表面氧化程度 | | |
| 活性 | | |

可用于测量粉末粒度及其分布的方法有多种，分为直接测量法和间接测量法两大类。直接测量法包括筛分法、显微测量法、淘析法和沉降法，间接测量法包括比浊法、电阻测量法、透过法和表面积测量法。筛分法是使一定数量的粉末通过一套筛网孔径大小标准、叠合于机械振动筛分机上的筛子，然后将保留在每级筛子中的粉末取出称重，得到有关不同颗粒大小粉末的重量累积百分数，以此代表粉末的粒度分布。标准筛网的最小筛孔孔径为 25μm，因而对更细的粉末颗粒则采用 Fisher 粒度测定仪测量粉末颗粒的平均尺寸大小。这种方法其实是借助于测量气流透过粉末堆积柱阻力的变化来测定粉末的比表面积，而粉末的比表面积与粉末颗粒的大小密切相关，因此测得的数值可直接用来表示粉末的粒度分布。对于亚微米级粉末，其比表面积则采用气体吸附法在气体吸附仪中直接进行测量。

·p.161·

松装密度和振实密度是粉末的另一重要性能参数，主要取决于粉末的形状和粒度分布。松装密度一般定义为装入并流过标准 Hall 漏斗的单位体积粉末质量，其数值变化范围较大，雾化法所生产的球形粉末的松装密度大约为金属比重的 50%—60%，而细小鳞片状粉末的松装密度很低，只为金属比重的 5%—10%。振实密度定义为将松散粉末充分振动或摇实后的单位体积质量，因此较粉末的松装密度要高。在振动或摇实过程中，可使影响粉末松装密度的颗粒间摩擦状态得到改善，进而提高粉末的振实密度。

对于金属粉末而言，粉末的流动性也是一项重要的性能指标，尽管其对粉末冶金的最终制品可能无直接贡献，但却对粉末压制工艺有重要的影响作用。良好的粉末流动性有助于精确控制粉末压坯过程中的装粉量。粉末的流动性一般以 50g 粉末全部通过一标准 Hall 流动仪所需的时间表示，即以粉末的流速表征。金属粉末的流速主要取决于颗粒的形状、粒度、粒度分布及粉末的松装密度和金属的比重。如果粉末难以从粉末流动仪中流出，则称该种粉末不具有流动性。

## 4.4 金属粉末的压实

常规粉末冶金工艺，一般是将粉末装入刚性压模中，施以一定的压力固结压制为具有一定形状的压实坯。在这里，“压实”一词表示无热作用的粉末固结过程，压实是粉末冶金必不可少的工艺步骤，松散粉末若不经固结压实，就难以成型。粉末冶金技术可用于制备近净成型零构件的优势或特色也正是借助于粉末压实这一工艺过程实现的。粉末压实后，接下来还要进行烧结，以最终制取所需的制件。热压固结是在粉末压实过程中同时施以一定的压力和温度，这也是一种常用的粉末固结方法，目前广泛应用于制备高温承载构件及陶瓷基零构件。热固结不能简单地称之为压实固结，这是由于在粉末热压固结的同时发生了烧结现象，与此有关的问题将在下一节中介绍。

粉末压实的方法有多种（见表 4-7），具体工艺的选作取决于应用目标的设计需求、生产的规模和生产成本等因素的综合考虑。许多方法依赖于外加压力对压模中粉末的作用效果，而其它一些粉末压实方法，如振动压实或粉浆浇注则与外加压力的关系不大。

**表 4-7 粉末压坯的成型工艺方法**

| 有压成型工艺 | 无压成型工艺 |
|---|---|
| 单向压实（单程压实、双程压实） | 松装堆实 |
| 冷等静压 | 振动压实 |
| 粉末轧制 | 粉浆浇注 |
| 逐步压实 | 喷射造型 |
| 爆炸固结 | |

·p.162·

### 4.4.1 无压压实

任何一粉末聚集体中，粉末颗粒的空间几何堆垛排列不外乎图 4-15 所示的四种形式中的一种，每种排列方式所能得到的粉末堆积体密度见表 4-8（James，1972）。由于粉末体中的孔隙度取决于粉末颗粒的大小，因此通过合理控制粉末的粒度组成，可以使

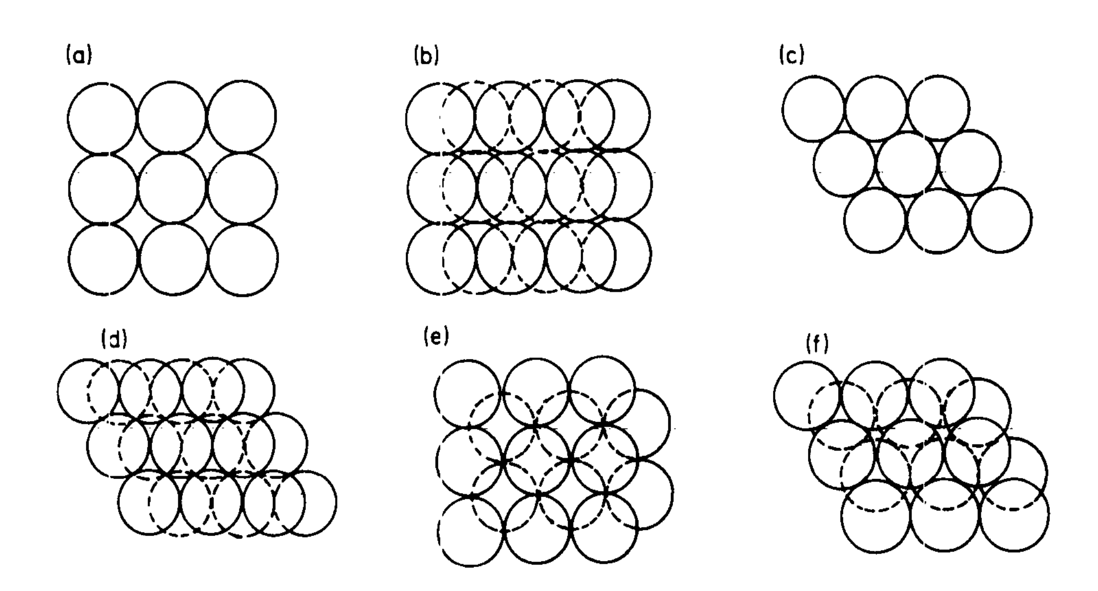



图 4-15 球形粉末堆积排列的基本配位结构形式：
(a) 立方结构；(b)与(c)正交结构；(d)四方结构；(e)与(f)菱形六面体结构

**表 4-8 等直径球的堆积排列参数**

| 堆垛方式 | 配位数 | 孔隙率（%） |
|---|---|---|
| 立方结构 | 6 | 47.6 |
| 正交结构 | 8 | 39.5 |
| 四方结构 | 10 | 30.2 |
| 菱形六面体结构 | 12 | 26.0 |

细小颗粒填充到大颗粒之间的孔隙中去，以降低粉末体中孔隙度及整个粉末体的孔隙率，进而在粉末未进行压实前就可获得较高的粉末堆积密度（见表 4-9）。尽管人们对粉末密堆有助于提高压坯密度的原理可能还不甚了解，但在粉末冶金的生产实践中已普遍运用了这一准则，即选用具有一定粒度分布组成的粉末制备压块，以提高粉末压坯的密度。

**表 4-9 粉末粒度分布对粉末堆积体孔隙率及密度的影响**

| 序号 | 球形颗粒的相对大小 | 粉末颗粒的相对数量 | 粉末混合体的孔隙率（%） | 最优方式堆垛粉末混合体重量分数（%） |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 1 | 22.95 | 77.1 |
| 2 | 0.414 | 1 | 20.70 | 5.5 |
| 3 | 0.225 | 2 | 19.0 | 1.7 |
| 4 | 0.175 | 8 | 15.8 | 3.3 |
| 5 | 0.117 | 8 | 14.9 | 1.0 |
| 6 | 细小 | 极多 | 3.9 | 11.4 |

4.4.1.1 振动压实

振动压实是提高粉末堆积密度的一种有效方法。机械振动有助于粉末填充粉末堆积

体中的孔隙，使粉末颗粒以接近密堆的配位排列方式堆积。振动压实的另一优点是所用的压力小，可避免在粉末压坯中产生内应力。

·p.163·

振动压实的工艺过程通常是将一定质量（$w$）的粉末装入固定于振动台上的模具（质量为 $W$）中进行振动，有时还借助气动柱塞对粉末施加较小的压力（Brackpool 和 Phelps，1976）。粉末的压实是外加正向作用力 $F_p$ 和周期作用力 $f_y = F_y \sin(\omega t)$ 综合作用的结果。峰值振动压实作用力 $F_c$ 的大小为

$$F_c = \pm \frac{W}{(W + w)} F_y \tag{4-17}$$

对于低塑性粉末而言，振动压实是较定压压实更有利的一种固结方法，原因在于诸如硼化物、碳化物等脆性粉末材料在压力的作用下易萌生裂纹并产生开裂，而采用振动压实工艺就可避免这种现象的出现。但经振动压实所制得的压坯结合强度较低，这是由于粉末颗粒间是依靠机械接合的作用连在一起的。

#### 4.4.1.2 粉浆浇注

粉浆浇注一般用于小批量生产形状复杂的大型陶瓷基粉末制品。这种方法是将粉末置于水中预制成悬浮浆料，然后浇注到吸水模具（一般为熟石膏）中，再进行烘干和烧结。粉末浆料的制备是这种工艺成败的关键，为获得组分均匀、适宜浇注的粉末浆料，需要合理控制粉末的粒度、粒度分布、分散剂的加入量、水的比例及粉浆的粘度和 pH 值。粉浆浇注工艺主要应用于陶瓷基粉末冶金产品的制备，现正逐步扩展到金属粉末的冶金生产实践。

#### 4.4.1.3 喷射造型

喷射造型为金属或陶瓷粉末提供了另外一种无压力固结方法。这种工艺类似于塑料的喷射成型，是将粉末颗粒与热塑性粘结剂混合，喷射成所需形状，然后进行脱胶、烧结和烧结后处理。喷射造型与其它粉末压实方法的不同之处在于这种方法所用的粉末非常细小，典型的粉末粒度为 10μm 或者更小。欲压实的粉末需与大量的热塑性粘结剂混合，粘结剂的加入量取决于混合料的流动性、坯块在成型和烧结过程中的线收缩量以及粉末质点的弥散程度。将粉末颗粒与粘结剂均匀混合并使粘结剂充分包覆颗粒是喷射造型工艺得以实施的首要条件。

粉末喷射造型法可采用常规的塑料喷射成型设备进行，与塑料喷射成型工艺相比，这种方法所用的压力和速度低，而模具的温度高。注模机上的原料可多次重复使用，由此可避免材料的损失。粉末喷射造型的一个关键工艺环节是脱胶，即在压坯烧结前采用溶剂萃取法或蒸发法去除压坯中的热塑性粘结剂。至今，已发展了多种喷射造型工艺，这些方法非常适用于制备构造复杂的小型异形件（Erickson 和 Amaya，1984）。

### 4.4.2 单向压实

单向压实可能是粉末冶金技术中应用最广泛的一种粉末固结方法，这种方法是使模具中的粉末在机械压力或液体压力的作用下固结成型。模压压实制坯非常适于自动化生

产，目前广泛应用于制备大批量小型零构件。制约这种方法大规模应用的主要因素有压力机的吨位、粉末压坯的大小及形状受限于机械动力和压力机行程条件等。

·p.164·

单向压实和等静压压实的致密化机制与粉末材料的性能和颗粒结构有关，同时受到颗粒的几何性质如粒度、形状及粒度分布的影响。此外，粉末颗粒的表面特性对致密化过程也有重要作用。

粉末压实致密化过程可分为三个紧密相连的阶段。首先，在较低压力作用下，颗粒间发生相互内摩擦，致密化程度受控于粉末体的几何特征因素。外加压力施加到中等阶段，粉末发生弹性或塑性变形，此时粉末材料的性能成为影响致密化的主导因素。在压力的持续作用下，颗粒间机械啮合的程度增大，并使颗粒之间发生冷焊现象，导致压坯具有很高的“湿态压坯强度”（湿态压坯强度系指粉末压坯在未经烧结或热压之前所具有的强度）。对于韧性粉末，随塑性变形程度的增加，颗粒间相互接触的面积增大；但对脆性粉末而言，则由于粉末颗粒间相互接触部位局部压力较大而导致颗粒碎化。此外，韧性粉末的应变韧化效应也可改变粉末的致密化速度。随外加压力的继续增大，粉末压坯中各点的受力最终达到同一水平，使得每一粉末颗粒与周围临近的十二个颗粒球完全接触在一起，形成以十二面体配位形式排列的密堆空间结构。在实际生产中，当粉末压坯中的孔隙已被充分填充隔断，且继续加压时坯块只表现出弹性变形的特征时，粉末坯块的压制过程即告结束。

可用于描述粉末单向压实过程的数学分析方程有多种，其中既与单向压实又与等静压压实规律符合很好的有如下两式（James，1983）。Kawakita 方程是表征初始体积为 $V_0$ 的粉末在压力 $P$ 作用下，体积变化 $\Delta V$ 的表达式为

$$(\Delta V/V_0) = 1 - (\rho_{app}/\rho_{comp}) = abP(1 + bP) \tag{4-18}$$

式中，$\rho_{app}$为粉末松装密度；$\rho_{comp}$为粉末压坯密度。

式(4-18)可简化为

$$P/(\Delta V/V_0) = (1/ab) + (P/a) \tag{4-19}$$

式中，$a$ 是与粉末松装密度 $\rho_{app}$有关的常量，而 $b$ 则是与粉末变形特性有关的压缩参量。

Kpnopicky – Shapiro – Kolthoff 方程是表征压坯密度变化与压坯中孔隙率呈线性关系的表达式：

$$(d\rho/dP) = A(1 - \rho_{comp}) \tag{4-20}$$

实验发现，如此描述的粉末压实过程可分为两个明显的阶段，如图 4-15 所示。第一阶段，曲线的斜率 $K$ 正比于粉末材料屈服强度的倒数；当外加压力超过临界值后，曲线的斜率则正比于粉末材料的加工硬化率。在式（4-20）中，常数 $A$ 由 $\ln\{1/(1 - \rho_{app})\}$ 式给出，在第二阶段，初始粉末颗粒重组与重排对 $\rho_{app}$的作用则由外推法计算。

选得形状适宜并可脱模的压制模具后，在普通机械压力机上即可进行简单形式的粉末单向压实操作，以制取所需的粉末压坯。由于粉末颗粒与模具壁的摩擦作用以及外载在模具腔内分布不均的原因，单向压实粉末压坯的密度并非均匀一致，尤其是在坯块的边角处。通过润滑模具内壁或采用双向压缩即从上部和底部同时加压的压制方法，可改善粉末压坯密度分布不均的状况。

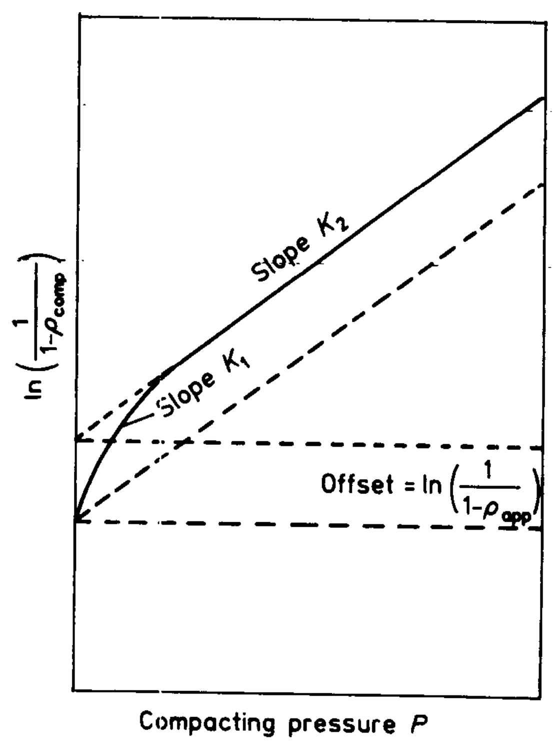



图 4-16 描述粉末压实的 Konopicky – Shapiro – Kolthoff 关系示意图：
斜率 $K_1$ 与粉末材料的屈服应力有关，斜率 $K_2$ 取决于粉末材料的加工硬化行为

·p.165·

压模的设计是粉末单向压实工艺的一个关键环节，不仅要满足压坯形状的要求，而且要兼顾粉末坯块压制成型后应适于脱模的需求，这就限制了单向压实法所能制备的压坯形状。为获得尺寸精确、表面光洁度高的粉末坯块，在设计压制模具时要综合考虑粉末的性能如收缩系数、润滑性、以及模具材料性能等多种因素。模具加工后的硬度、表面光洁度及尺寸稳定性不仅影响模具的制造，而且决定着坯块压实的生产效率。

单向压实的典型压力为 100—400MPa。最近的研究进展可使外加压力高达 4.5GPa，此时已发生了被称为"冷烧结"的现象（Gutamanas，1983）。工具钢制造的压模和冲模的设计使用压力为 3GPa，因此，对于在更高压力条件下使用的模具则应选用硬质合金。在如此大的压力梯度下，粉末颗粒发生塑性变形和碎裂，并借助于新形成的无污染表面结合在一起。利用冷烧结的这一特点，可以压制复合材料、多相材料以及快速凝固材料的粉末压坯。

### 4.4.3 冷等静压压实

模压压实具有许多不足之处，压坯的大小和形状受到压力机的吨位和冲程大小的限制。模具构造复杂、压制后需脱模处理、以及粉末颗粒与模具之间存在摩擦等因素的限制，使得单向压实工艺不利于某些场合下的实际应用，而冷等静压正是为满足这些需求应运而生的一种工艺方法。冷等静压是将粉末封装于模具中，置于液压条件下（一般为等静压压力，其大小为 200 到 500MPa），在短时间内压制成型后卸去压力，从模具中取出压坯。封装在模具中的粉末与模具一起浸放于高压容器中受载，所承受的水静压力通过对液态介质的加压和减压来控制。水静压力不能作用于均质固体，但对于多孔材料，

这种压力可分解为剪切应力，该应力在孔洞处为最大，并随距孔洞距离的增大而减小。随着压坯密度的增加（孔隙率下降），上述应力逐步减小并导致压实过程的最终停止。

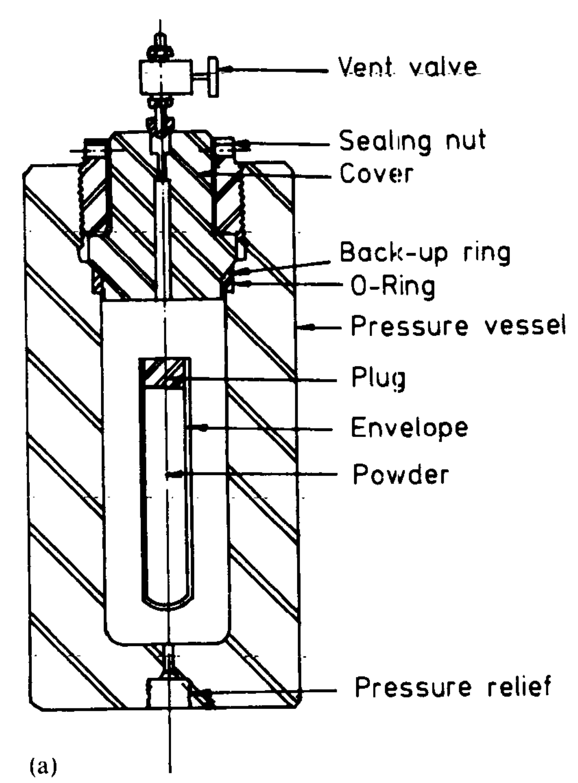
·p.166·

有效压力 $P_{eff}$的计算是基于外加压力 $P_{app}$和粉末预制块中的孔隙率 $\theta$，其表达式为

$$P_{eff} = P_{app}\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \qquad (4\text{-}21)$$

有关该式的详细推导过程见 4.6.1 节。等静压致密化过程可分为两个阶段。首先是在剪切应力分量的作用下，粉末颗粒发生滑动和转动，导致压坯密度提高。与单向压实过程类似，该阶段的致密化程度取决于粉末颗粒堆积的空间结构形式及粉末体的性能。在接下来的第二阶段，粉末颗粒发生变形，这一点已由对不同形状粉末颗粒的观察结果所证实。尽管球形粉末颗粒的初始堆积密度高，但因其难以与其它颗粒发生机械啮合且不易变形，因此所需施加的压制压力较大。对于不规则形状的粉末则无需如此，这类粉末颗粒间易发生机械啮合并且在等静压压实的每一阶段均可发生变形。

冷等静压设备一般由一厚壁压力容器和顶端密封装置组成，该密封装置以螺纹与压力容器连接在一起，并且在对其外部采取一定的密封措施后，还可进行轴向加载。压力容器中传递压力的介质一般为液体。压力容器的外部固定于支架上，以保证容器承受来自径向及轴向的载荷。冷等静压可以实现自动控制，加载、加压、减压、卸载可依次连续进行，因此可进行不间歇生产。



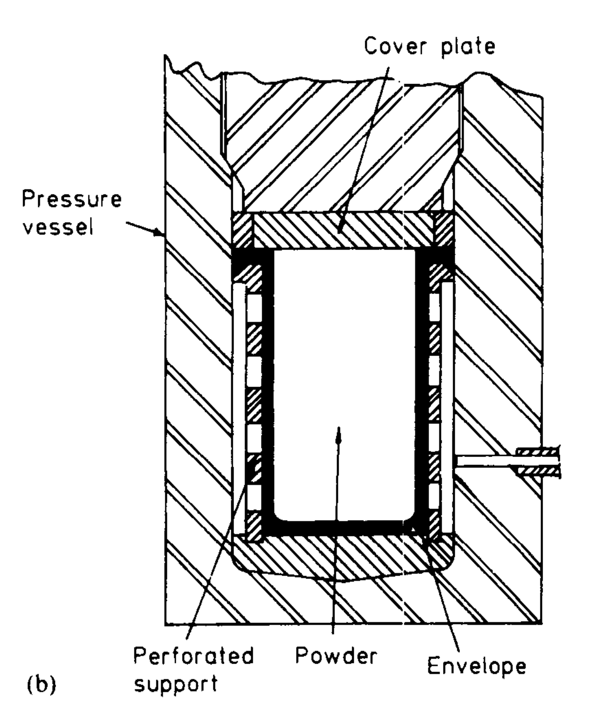




图 4-17　冷等静压设备示意图：（a）湿袋技术；（b）干袋技术

依据模具的类型不同，冷等静压所用的设备具有两种形式（Jakson，1967），即湿袋工装和干袋工装，见图 4-17。湿袋工装所用的模具是由天然橡胶或者可变形的弹性材料如氯丁橡胶、聚氯乙烯、聚氨脂树脂制成。粉末封装于这些模具中，有时因需要还抽真空，然后将多个封装好的包套模

具置于压力容器中加压，保压一段时间后卸载，从容器中取出带压坯的包套。湿袋法的工艺周期长，因此生产量低。干袋工装模具包套所用的橡胶非常坚硬，具有良好的保型性能，并永久固定于压力机上。工作时，粉末通过加料口自动装入模具中，关闭盖板密封后加压。压制成型、卸压后，模具包套恢复原有形状，利用顶部或底部的推杆顶出粉末压坯。

·p.167·

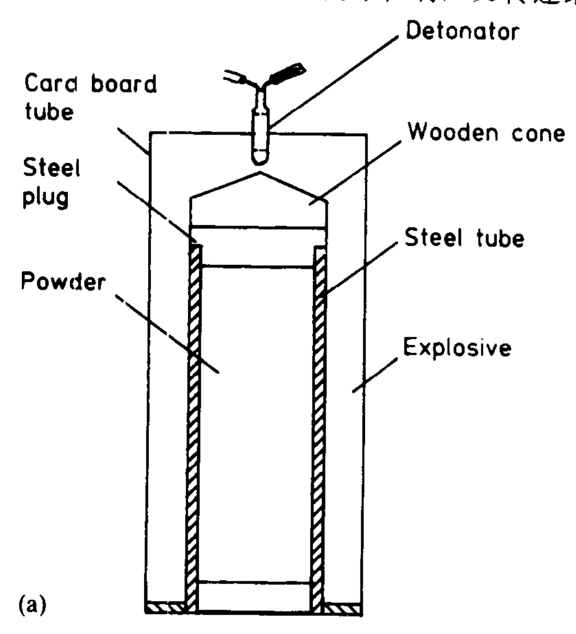
冷等静压所制备构件的大小只受到压力机吨位和模具容量的限制。根据使用需求，粉末坯块可以压制成挤压坯料、锻造坯料及近净成型的构件，主要工艺参数有压力、保压时间及减压速度等。冷等静压工艺目前广泛用于压制多孔材料及高速钢的粉末坯块、钛合金及高温合金的近净成型零构件以及大型硬质合金构件，最近也开始用来压制金属基复合材料的压坯。

### 4.4.4 爆炸压实

爆炸产生高速高能变形的特性可用于压制粉末压坯。爆炸冲击波波前的速度高达2000m/s，所产生的压力达28GPa，可使局部温度升高至5000K，因此采用爆炸成型的方法压实粉末是可行的。通过对炸药性能和爆炸产生物的分析，经试验研究和理论计算，可确定爆炸成型压实的各个参数。

爆炸成型压实粉末的方法有多种，大致可分为如下三种类型（见图4-18）：接触式成型压实法，即将炸药置于装有粉末的容器表面，爆炸所产生的冲击波垂直或沿切线方向作用于粉末；间接成型压实法，是将欲压实的粉末与炸药相隔一定距离放置，爆炸冲击波产生的压力借助于中间介质，如水、空气、金属飞盘或冲击锤传递作用于粉末；爆炸等静压压制法，是使炸药成型在密封的空间内进行。最近发展的相关技术中，出现了一种以电磁力代替炸药驱动弹丸的动态压实方法。

在爆炸等静压压制成型过程中，炸药置于专门设计的高压容器的顶部，爆炸冲击波驱动高压容器内的活塞，通过中间介质（一般为水）将压力传递给浸置于液体介质中的



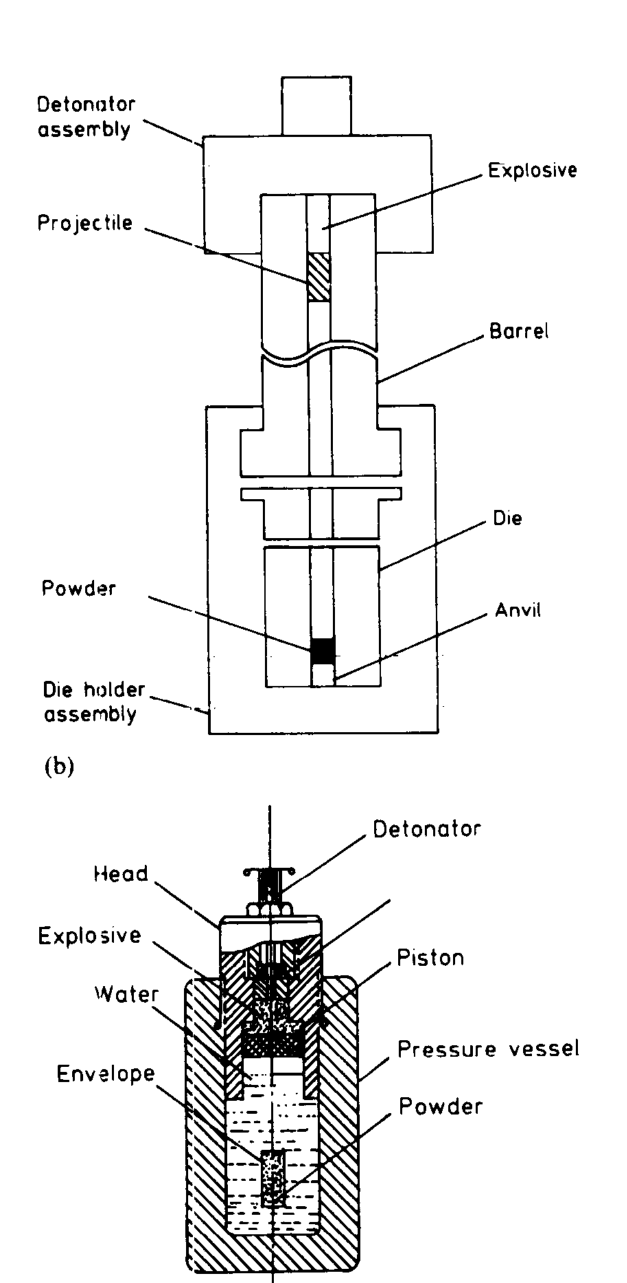



图 4-18　爆炸压实工艺示意图：

(a) 接触式成型压实；(b) 间接成型压实；(c) 爆炸等静压压实

装有粉末的包套。动态压力 $P$ 很大，高达 0.6GPa，可由下式计算（Roman 和 Gorobstv，1989）：

$$P = \frac{f\delta}{1 - \delta V_x} \tag{4-22}$$

其中 $f$ 为爆炸等压面有效推动力；$V_x$ 为单位质量炸药产生的爆炸气体体积；$\delta$ 是爆炸物的密度，即炸药质量与爆炸燃烧室体积之比。$\delta$ 的典型数值为 0.7kg/dm$^3$，此时所产生的压力高达 2000MPa。

·p.168·

对爆炸压实粉末颗粒微观组织结构的分析结果表明，粉末颗粒发生了严重的变形，

可使粉末颗粒发生局部熔化甚至产生快凝组织。爆炸粉末压坯的密度非常高，通常超过95%。爆炸压实后，塑性粉末材料产生严重的变形，而脆性材料发生断裂，碎化成含有微裂纹的细小颗粒。

爆炸冲击波与粉末相互作用后，还会产生许多其它令人感兴趣的效应。例如，人们熟知的利用冲击波将石墨合成金刚石的技术。这种方法同样可用来制备氮化硼晶体和其它一些难熔金属化合物。另外一种效能，是爆炸冲击波可改善粉末的活性。冲击波所导致的变形在粉末颗粒中产生极高密度的位错，这些位错又影响到粉末颗粒在随后进行的烧结中的行为。经爆炸压实处理后，许多难熔金属化合物，不加粘结剂，即可表现出易于烧结的变化。爆炸压实诱发的这种活化作用特性最近在多相材料烧结中才被认识。
·p.169·

### 4.4.5 粉末轧制

轧制压实，又称粉末轧制，是在轧机上连续冷压实粉末的一种方法。粉末从装料漏斗喂入轧辊缝间，连续轧制出带坯或板坯（Dube，1981，1982，1983；Ro 等，1982，1983），带坯随后进行烧结和再次轧制以制取可供使用的最终产品。同常规的粉末压实成型方法类似，粉末轧制所用的原料可以是单元素粉末、混合粉末或已合金化的粉末，同时需要粉末具有良好的流动性和一定的可压制成型性能。

粉末轧制的轧辊可以相对水平放置、垂直放置、甚至倾斜一定的角度（见图 4-19）（Ro 和 Toaz，1982；Knopp 等，1984）。水平轧制依靠重力喂料，因此进料量灵活可控，并且可同时供给多种粉末，因此可用来轧制叠层夹芯材料。

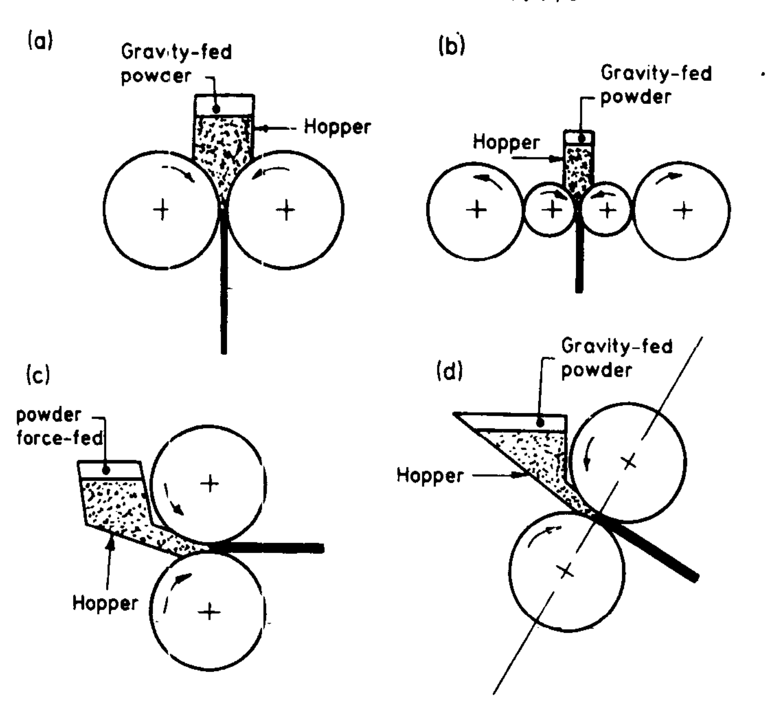



图 4-19 粉末轧制工艺示意图（引自 Dube，1981，Evans 和 Smith，1959）：
(a) 垂直喂料，双辊轧制；(b) 垂直喂料，四辊轧制；(c) 水平喂料；(d) 倾斜喂料

影响粉末轧制的重要因素有粉末喂料的控制、轧辊尺寸、带坯边角控制、烧结、补

充烧结以及二次轧制等。为保证粉末轧坯厚度和密度的均匀性，需严格控制粉末喂入轧辊缝的数量和速度，装料漏斗中的粉末床的高度应保持恒定，以确保粉末在轧辊间受到均等的压力。为消除粉末压坯中各处密度的差异，有时用可调闸门控制粉末的喂料。为使带坯的边角处成形良好并同带坯的中心一样致密，还要利用一定的辅助装置控制边角的轧制，如在轧辊上安装边缘防漏装置。

·p.170·

粉末轧坯应有很高的密度以便进行烧结。带坯的密度和厚度取决于轧辊的尺寸，尽管粉末轧制与常规金属轧制工艺的咬入角相同，但轧辊表面与咬入角间的夹弧厚度却取决于轧辊直径。一般来讲，轧辊的直径越大，带入轧辊缝间的粉末数量就越多，所制得粉末带坯的密度就越高。粉末轧坯的密度还与轧辊的摩擦系数和温度有关，轧辊间的摩擦越大，带入轧辊间隙的粉末数量越多，带坯的密度越高。而轧辊温度的升高有助于增大摩擦，可同样增高带坯的密度。在实际生产中，通过合理调整轧辊的间隙和轧辊间的摩擦状态，可使轧坯的密度达到理论密度的75%到95%。

处理轧制带坯以供烧结的方案有多种。轧制带坯可以卷成圆盘，然后进行烧结，也可以由轧机出来后，直接送入烧结炉烧结。

对由粉末带坯所制得产品的研究表明，粉末轧制已发展为一门可满足各种应用需求的成熟技术，并成为机械制造行业经常使用的一种成型工艺。

## 4.5 烧　　结

对粉末压坯进行晶化致密化处理是粉末冶金的一个重要工序，该过程通过将粉末压坯加热到低于熔点的某一温度保温一定时间而实现，这就是所谓的烧结。粉末烧结的驱动力并不大，来自粉末表面能的降低。一般情况下，该能量还达不到足以消除烧结坯中所有孔隙的程度。另外，粉末颗粒相互接触部位萌生晶界，由此引起粉末压坯自由能的少许增加。有时，为增大烧结驱动力，需添加少量的活性物质来维持颗粒表面能与晶界能的平衡，以利于烧结的进行；或者加入在烧结温度下能转换为液相的组元。另外，为使烧结坯充分致密，在烧结时还可施加一定的外力，以促进物质迁移的塑性流动。对于主承载构件或特殊用途的构件还要进行烧结后处理，即利用机械处理或退火处理的方法消除烧结坯中残留的孔隙。

### 4.5.1 固态烧结

固态烧结可以大致分为以下几个阶段（Thummler和Thomma，1967）：

i. 粉末颗粒连接处形成颈部；

ii. 粉末压坯中孔隙率的下降和孔隙大小的变化引起压坯收缩；

iii. 孔隙球化、组元均匀化、晶粒长大、残留孔洞的消失。

上述几个阶段并非完全分开、孤立进行，而是紧密相连、互相重合的过程，在不同的温度和时间条件下，以某一阶段占据主导地位。

·p.171·

固态烧结物质迁移的驱动力源自粉末颗粒比表面积的减少（$dA_s$）而引起的表面能

的变化，由此导致整个系统自由能的降低（d$E$），其变化为

$$dE = \gamma dA_s \tag{4-23}$$

其中 $\gamma$ 为表面张力。颗粒相连处颈部表面曲率半径随颈部的长大而变化，它们与颈部自由能增量（d$E$）及体积增量（d$V$）的关系由下式给出：

$$dE/dV = \gamma dA_s/dV = \gamma[(1/r_1) + (1/r_2)] \tag{4-24}$$

其中，$r_1$，$r_2$ 分别为表面的主曲率半径，而（d$E$/d$V$）其实是由表面张力产生的应力 $\sigma$，该应力在凹表面处为拉应力，而在凸表面一侧为压应力，与曲率半径的关系为

$$\sigma = \gamma[(1/r_1) + (1/r_2)] \tag{4-25}$$

由上式所给出的应力会在两个曲率半径不同的曲面之间产生化学位的变化，经简化处理，该化学位（$\mu$）梯度与蒸气压（$p$）梯度或空位（$c$）梯度具有如下的关系：

$$\mu - \mu_0 = RT\ln(p/p_0) \tag{4-26}$$

$$\mu - \mu_0 = RT\ln(c/c_0) \tag{4-27}$$

上述梯度的存在导致物质以塑性变形、蒸发与凝聚或空位扩散的方式发生迁移（见图 4-20）。在颈部发生的局部物质流动不会引起收缩，而在其它部位发生、涉及整个颗粒表面的物质迁移却导致孔隙的收缩（见表 4-10）。

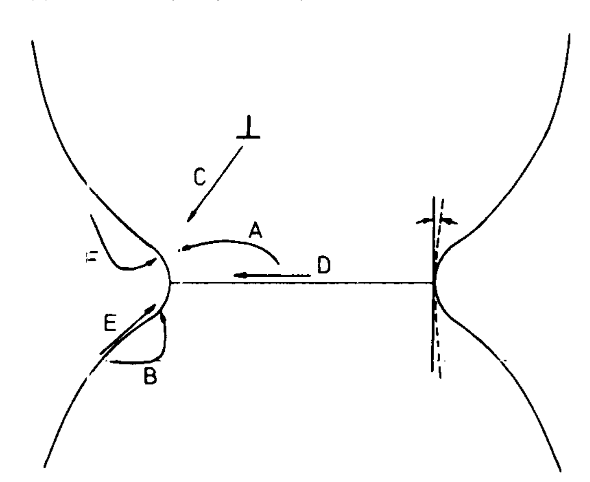



图 4-20 烧结过程中物质迁移机制：
(a) 由晶界到颈部的体扩散；(b) 由表面到颈部的体扩散；(c) 由晶体缺陷处到颈部的体扩散；(d) 由晶界到颈部的晶界扩散；(e) 由表面到颈部的表面扩散；(f) 借助于气相而产生的物质迁移

**表 4-10 固相烧结物质流动机制**

| 烧结机制 | 物流源 | 物流交换 | 是否收缩 |
|---|---|---|---|
| A. 塑性流动（非晶物质的粘性流动） | 基体 | 颈部 | 是 |
| B. 气相传输 | 表面 | 颈部 | 否 |
| C. 表面扩散 | 表面 | 颈部 | 否 |
| D. 晶内扩散 | 表面 | 颈部 | 否 |
| E. 晶内扩散 | 晶界 | 颈部 | 是 |
| F. 晶内扩散 | 位错 | 颈部 | 是 |
| G. 晶界扩散 | 晶界 | 颈部 | 是 |

在多相系统中，由于各组元扩散速率的不同而产生化学驱动力。烧结初期，组元间

扩散能力的差别，将导致各颗粒相联的颈部产生成分偏聚，并在扩散相对较快组元迁移出的部位萌生孔洞，这种现象就是所谓的 Kirkendall 效应（见第 5 卷第 2 章 2.2.2.4 节）。但随烧结过程的继续进行，整个粉末烧结坯中的组元重新分配，成分逐步均匀，可消除颗粒连接颈部存在的成分偏聚。

4.5.1.1 烧结方程

·p.172·

定性描述颈部长大和孔隙收缩的模型很多，有关研究工作已由 Exner（1979）详细进行了综述。而定量模型还有待发展和完善，这是由于在烧结过程中，粉末颗粒的大小、位置和相互接触的部位不是唯一确定的，难以准确预测和描述。为简化问题，建立了双球模型，该模型假设两个等直径球形粉末颗粒烧结在一起，并在相互接触部位形成颈部，颈部随烧结时间的延长而长大。人们已就该简化模型开展了大量研究工作，并借此认识了烧结过程的许多规律和机制。

通常，等直径双球形粉末颗粒的烧结可由下式描述（Kuczynski，1949）：

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = ka^{-m}t \tag{4-28}$$

其中 $x$ 为颈部半径，$a$ 为颗粒半径，$t$ 为烧结时间，$n$，$m$，$k$ 为常数，其大小取决于物质迁移流动的机制，表 4-11 给出其中两个参数在不同物质迁移机制中的数值范围。依据方程（4-28）对理想模型的实验分析结果表明，由体积扩散和晶界扩散控制的扩散蠕变（Nabarro - Herring - Coble 蠕变）在物质迁移中的作用远大于气相传输和塑性流动。

具有不同粒度和形状实际粉末颗粒的烧结要较上述模型复杂的多（Exner，1980）。有人曾试图通过建立粉末压坯收缩率与粉末颗粒间距离变化的关系，来模拟实际烧结中的致密化过程，其中一个经典方程为 Kingery 和 Berg 推导的下式（1955）：

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{h}{a} = kt^n \tag{4-29}$$

其中 $\Delta L$ 为线收缩量，$L_0$ 为初始长度，$h$ 为粉末颗粒中心距的一半，$t$ 为烧结时间，$k$ 及 $n$ 为常数。

**表 4-11 固相烧结条件下不同物质流动机制的颈部长大方程**

**基本方程：$(x^n/a^m) = F(T) \cdot t$**

| 物质流动机制 | $F(T)$ | $n$ | $m$ |
|---|---|---|---|
| 粘性流动 | $3\gamma/2\eta$ | 2 | 1 |
| 气相传输 | $\dfrac{K_\gamma \Omega^{1.5} Q^{0.5} V_M^{1.5}}{(RT)^{1.5}}$ | 3 | 1 |
| | $\left(\dfrac{K_\gamma \Omega_{P_0}}{V_M RT}\right)^{0.5}$ | 5—7 | 2—3 |
| 表面扩散 | $K_\gamma \Omega w_s D_s / RT$ | 7 | 3 |
| | $K_\gamma \Omega^{0.33} V_M D_s / RT$ | 3—6 | 1—2 |
| 晶内扩散 | $\dfrac{K_\gamma \Omega D_v}{RT}$ | 4—5 | 1—2 |
| 晶界扩散 | $\dfrac{K_\gamma \Omega W_b D_b}{RT}$ | 6 | 2 |

预测粉末表面积变化是另一种分析烧结规律的方法。这种方法基于统计原理，计算

烧结过程中粉末表面积 $A_s$ 的变化量，由 German 和 Munir（1975，1978）推导的方程为：

$$\frac{dA_s}{dt} = -k(\delta A_s)^m \tag{4-30}$$

$$\frac{dA_s}{dt} = -\frac{B_s}{\alpha_g (A_{s0})^{\alpha g}} \cdot (A_s)^{\alpha g+1} \tag{4-31}$$

方程（4-30）适用于烧结的早期阶段，而方程（4-31）则用于烧结的中间过程。式中，指数 $m$ 的大小取决于压坯的初始密度和烧结机制，$B_s$ 为显微组织参量，$A_{s0}$为晶粒起始长大的表面积，$\alpha_g$ 为晶粒长大参数。由于粉末颗粒的形状在烧结过程中变化不定，因此上述烧结方程所计算的结果与实验值难以完全吻合。

·p.173·

#### 4.5.1.2 孔洞变化与显微组织的变化

粉末湿坯由粉末颗粒和孔隙组成。烧结初期，粉末颗粒接触部位形成晶界，颈部的长大使孔隙连通成网，其大小与周围粉末颗粒的粒度有关(即 Zener 关系)(Exner 和 Arzt，1983)。随烧结的进行，连通的孔隙被隔断并在晶界处球化。烧结发展至最后阶段，在致密化的同时，孔隙及晶粒长大粗化。孔隙间物质扩散流动，及晶粒长大引起的孔隙聚集是导致孔隙粗化的根本原因。随晶粒的长大，处于晶粒中的孔隙可能被“俘获”，难以再被消除，这是由于它们只能借助于体扩散填充封闭，而该过程非常缓慢。晶粒内部孔隙被俘获的几率取决于表面扩散和晶界扩散能力的相对大小。合理选择烧结温度及影响扩散行为的参数，可有效控制晶粒过分长大，降低烧结坯中的残余孔隙率。

#### 4.5.1.3 烧结机制图

根据表 4-12 中的烧结方程，Ashby（1972）绘制了一系列曲线图，即所谓的烧结机制图。这些烧结机制图一般绘成约化颈部尺寸（$x:a$）、线收缩量或烧结坯相对密度与温度的关系曲线，并标出主导烧结机制的具体规范，其形式如图 4-21 所示。尽管这些机制图所描绘的都是理想情况，但可为具体需求条件下烧结工艺规范的制定提供指导。

**表 4-12 Asbly 烧结机制图用速率方程**

**$F = \gamma\Omega/k_BT$；$K_1$，$K_2$，$K_3$ 为不同孔隙的表面曲率**

| 烧结机制 | | 颈部长大方程 |
|---|---|---|
| 初始阶段 | （粉末颗粒）粘合 | $\dot{x}_0 = ca^2 \cdot x$ for $x <$ $(a^2/10\mu_s)^{0.33}$ |
| 第一阶段 | 由表面扩散到表面 | $\dot{x}_1 = 2w_s D_s F K_1^3$ |
| | 由表面扩散到晶内 | $\dot{x}_2 = 2D_v F K_1^2$ |
| | 气相传输 | $\dot{x}_3 = PF\ (\Omega/2\pi Q_0 k_B T)^{0.5} K_1$ |
| | 由晶界扩散到晶界 | $\dot{x}_4 = 4w_b D_b F K_2^2 \cdot x$ |
| | 由晶界扩散到晶内 | $\dot{x}_5 = 4D_v F K_2^2$ |
| | 晶内位错扩散 | $\dot{x}_6 = (4/9)\ K_2 N x^2 D_v F \cdot$ $\cdot \{K_2 - (3\mu_s x/2\gamma a)\}$ |
| 第二及第三阶段 | 由晶界扩散到晶界 | $\dot{x}_7 = \dfrac{(1/16)\ w_b D_b F K_3^3}{\{\ln (x_5 K_3/2) - 0.75)\}}$ |
| | 由晶界扩散到晶内 | $\dot{x}_8 = \dfrac{(1/16)\ D_v F K_3^3}{\{\ln (x_f K_3/2) - 0.75)\}}$ |

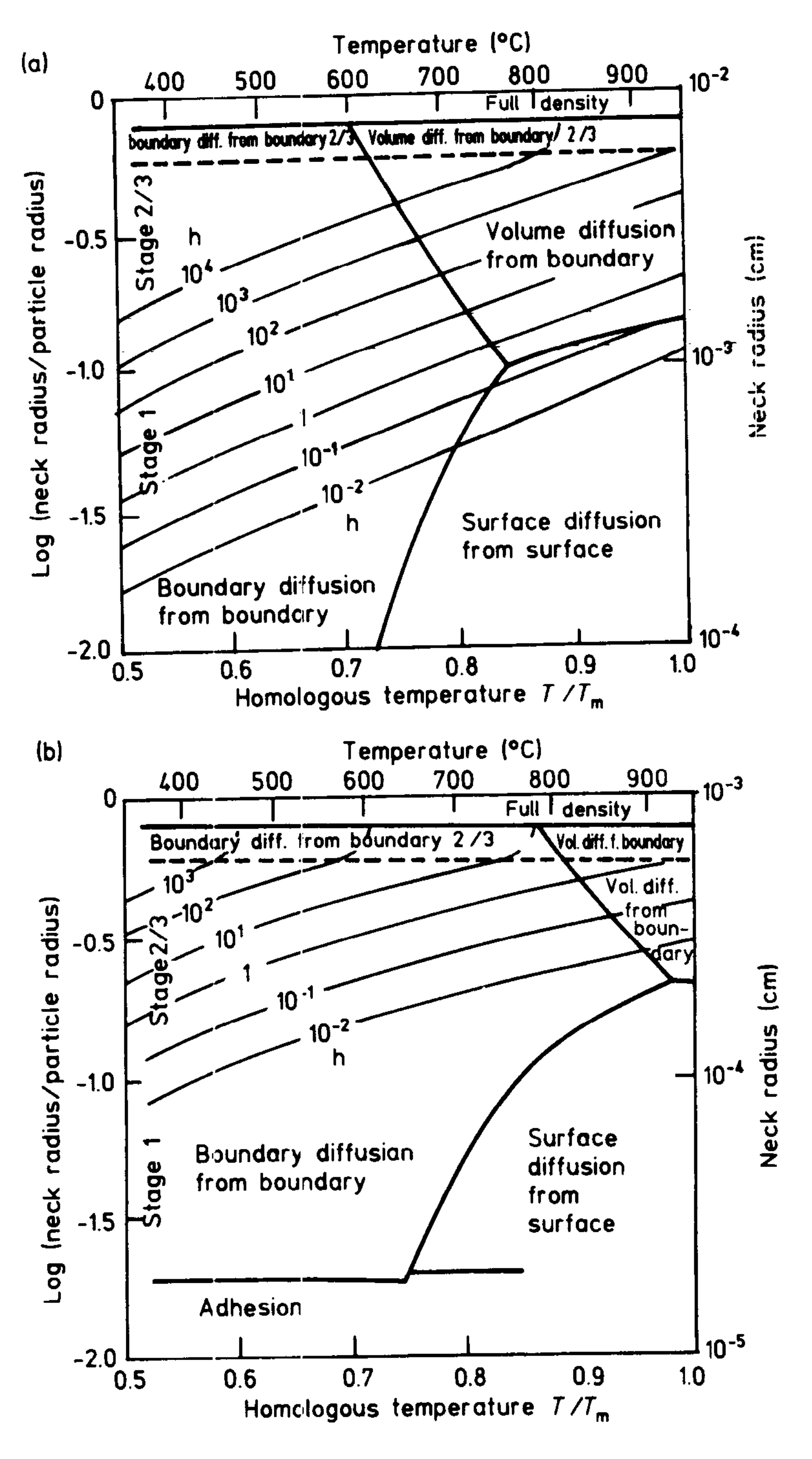



图4-21 烧结机制图：(a) 金属银，球形粉末颗粒半径 100μm，初始相对密度 0.8；(b) 金属银，球形粉末颗粒半径 10μm，初始相对密度 0.8

### 4.5.2 液相烧结

烧结多相组元系统时，若其中的组元在烧结温度下呈液相，将促进烧结过程的进行。这种方法在实际生产中很有意义，许多钨、碳化钨、陶瓷、稀土材料的粉末冶金产

品都采用液相烧结工艺。

·p.175·

液相烧结过程可分为三个阶段（Kingery，1959；Kaysser 和 Petzow，1985），每一阶段对粉末致密化的影响如图 4-22 所示。首先，液相（Co，WC，含 W 的 Cu）润湿固体颗粒，使颗粒重新排列并致密化。烧结中，随毛细孔隙尺寸减小，液相表面张力所产生的应力增加。此时，由粘性流动所导致的线性收缩并不正比于烧结时间，相应的收缩率方程为

$$\frac{\Delta L}{L_0} = kt^{1+x} \tag{4-32}$$

其中 $x$ 为一小分数。

第二阶段为固相在液相中溶解并重新结晶沉淀的过程。大颗粒与小颗粒在液相中的溶解度不同，它们的差异可由 Gibbs-Thomson 方程表示：

$$s - s_0 = \frac{2\gamma s_0 \Omega}{RT} \cdot \frac{1}{r} \tag{4-33}$$

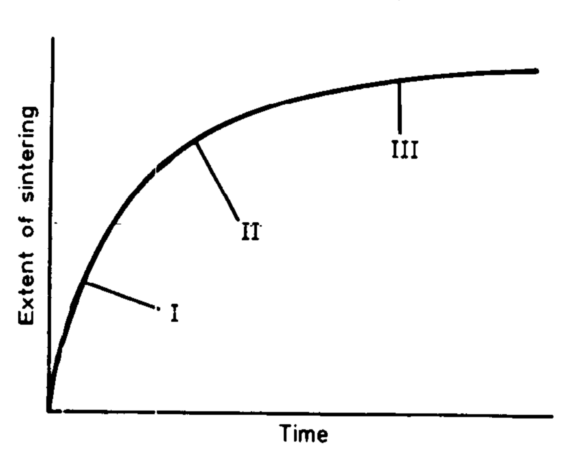



图 4-22 液相烧结机制示意图

Ⅰ—颗粒重排阶段；Ⅱ—溶解与重结晶沉淀阶段；Ⅲ—最终固相烧结阶段

其中 $s$，$s_0$ 分别是半径为 $r$ 和无限大颗粒的溶解度，$\Omega$ 为原子体积。溶解与重结晶沉淀是由溶解速率和扩散速率控制的过程（Huppman，1979；Huppman 和 Petzow，1979）。其中，扩散控制的收缩率方程为

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^3 = \frac{k_1 t}{r^4} \tag{4-34}$$

而由界面反应控制的收缩率方程为

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^2 = \frac{k_2 t}{r^2} \tag{4-35}$$

其中常数 $k_1$ 和 $k_2$ 分别取决于固相在液相中扩散速率和反应速率。

溶解－重结晶沉淀过程的发展，使固相连成骨架，而液相填充至固相中的大尺寸孔洞，或者渗出表面。图 4-23 为经液相烧结后的重合金显微组织照片，由图可见，液相组元凝固于固相骨架中。在烧结的第三阶段，固相骨架的致密化过程同固相烧结类似。

·p.176·

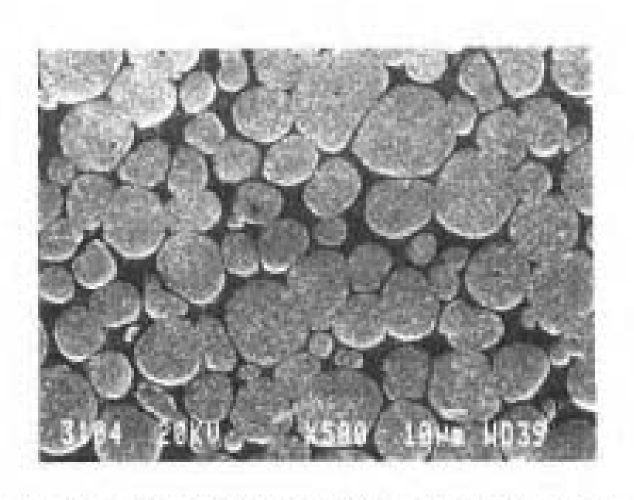



图 4-23　重合金钨粉经液相烧结后所形成的两相显微组织照片（经 DMRL 同意）

液相烧结的上述三个阶段依次进行，烧结温度对烧结动力学的影响远大于烧结时间。液相的初始体积可高达 35%。选用细小颗粒粉末、增大液相的数量可促进烧结的进行。粉末颗粒粗大、压坯密度过高均无助于致密化过程，反而会使烧结坯产生膨胀，因此对烧结不利。

液相烧结还有另外一种情况，即液相瞬时存在。随着固相的溶解，液相的成分发生改变，熔点升高。当在固相线温度烧结合金粉末时，可发现烧结初期粉末颗粒碎化的现象，这是粉末颗粒中生成液相的结果。因此，在瞬时液相烧结过程中，重组排列的应是粉末颗粒碎块而不是颗粒本身。

### 4.5.3　活化烧结

将粉末颗粒均匀包覆一薄层某种过渡族金属，可降低烧结活化能，这种方法称为活化烧结（Reshamwala 和 Tendular，1970）。活化烧结可显著降低烧结温度，因此曾被广泛研究以期用于难熔金属和陶瓷的烧结。实验表明，存在于晶界处的活化剂，大大提高了晶界的扩散速度，由此促进烧结的进行（German 和 Munri）。例如，镍作为活化剂，聚集在钨的晶界上，在 1675K 可使钨的晶界自扩散系数由 500 提高到 5000（Kaysser，1988）。

可选作为烧结活化剂的物质必须满足一些特殊的要求，如熔点低于基体金属，在基体金属中的溶解度高、溶解基体金属的能力低。活化剂添加量的控制也十分重要，过多的添加剂将在粉末颗粒中产生局部富集，不利于基体晶粒的运动。

此外，还存在其它一些活化烧结的方法，如控制烧结气氛、施以振动增加颗粒的结构缺陷、通过稳定扩散快的组元来控制粉末颗粒的显微组织。

至今，就难熔金属的活化烧结已开展了大量研究，但还未能实现工业应用，原因在于活化烧结所伴生的脆性问题仍没有得到解决。但活化烧结技术在合金钢及高温合金的粉末冶金生产中却得到了应用，这种被称为大气压力固结的工艺是将硼酸溶解于甲醇中作为活化剂，粉末封装在玻璃包套中并除气，烧结在硼酸活化和大气压力的共同作用下进行，所得到的烧结坯密度大于理论密度的 95%。

## 4.6 高温变形加工工艺

金属粉末还可通过热固结，即同时加压加热的方法，得到完全致密、显微组织可控的压坯。目前已发展并得到应用的加压方法有稳态加压、动态加压、单轴加压和等静压加压。其中，以（单轴）热压实、热等静压、粉末锻造及粉末轧制工艺最为重要。

·p.177·

### 4.6.1 压力烧结原理

粉末体在压力和温度作用下的致密化过程分为三个阶段。第一阶段，粉末体几乎是在瞬时塑性变形过程中被压实而导致密度升高。塑性塌陷后，外加压力与粉末体中产生的内应力达到平衡，孔隙不再发生闭合。该阶段的致密化程度显然取决于外加压力，所施加的外力，最高可使压坯的密度达到95%。致密化过程的第二阶段受控于不同的蠕变机制。高应力下以位错蠕变机制为主，但随着孔隙闭合数量的增加，应力降低，扩散蠕变跃居主导地位。在最后阶段，同普通烧结过程类似，随孔隙表面曲率的增加，扩散成为控制烧结坯致密化的主要因素。

局部应变的累积导致粉末热固结坯整体收缩并使之致密化。局部应变是在材料内部有效应力的作用下产生的，内应力则源自外加压力。许多学者基于对空球模型的研究，即分析一空球在外加压力 $P$ 作用下的受力状态，给出有效压力 $P_{eff}$ 或平均有效应力 $\sigma_{eff}$ 的表达式，$P_{eff}$ 的计算式为

$$P_{eff} = \frac{3}{2}\frac{P\theta\ln\theta}{1-\theta} \tag{4-36}$$

其中 $P$ 为外加压力，$\theta$ 为压坯中的孔隙率。在整个压坯中，有效应力随粉末颗粒的形状及相互接触的特点而变化（见图 4-24）。

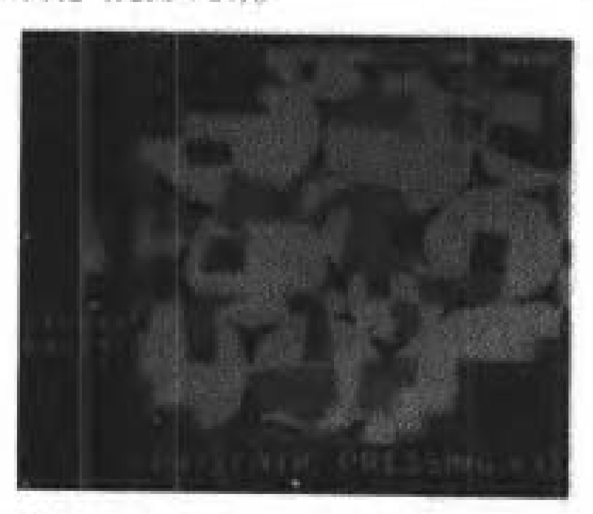


图 4-24 等静压压实作用于粉末颗粒的有效应力（经 DMRL 同意）

目前，已建立了多个描述热压烧结第一阶段发生塑性塌陷的方程。其中，Carrol 和 Kim（1984）利用空球模型推导出外加压力 $P$ 的紧凑解表达式，其形式为

$$P = \frac{2}{3}\sigma_0 \ln\theta - \frac{4}{3}(\sigma_0 - \sigma_y)\ln\varepsilon \tag{4-37}$$

这里

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{1-\theta} + \sqrt{1+\theta_0}}{\theta_0\sqrt{1-\theta} + \theta\sqrt{1-\theta_0}}$$

其中 $\sigma_0$ 为总应力，$\sigma_y$ 为材料的屈服应力，$\theta$ 为压坯中的孔隙率，$\theta_0$ 为初始孔隙率。烧结坯发生屈服时，上述方程可简化为

$$P = \frac{2}{3}\sigma_y \ln\theta \tag{4-38}$$

上式由 Torre 导出。当由式（4-37）计算得到的 $P$ 值低于临界值时，塑性塌陷过程结束。
·p.178·

热压烧结第二阶段的致密化取决于有效应力 $\sigma_{eff}$和温度 $T$ 作用下产生的蠕变。其中，以功率蠕变过程最为重要，其有效蠕变速率为各蠕变速率的累积和：

$$\dot{\varepsilon} = \sum_i A_i(\sigma_{eff})^{n_i} \tag{4-39}$$

其中 $\varepsilon$ 为总体蠕变速率，$A$ 和 $n_i$ 为取值于蠕变机制的常数。显然，整体致密化速率 $\theta$ 与压坯孔隙率和蠕变造成的总应变有关，它们的相互关系为

$$\dot{\theta} = (\dot{\varepsilon}_{x0} + \dot{\varepsilon}_{y0} + \dot{\varepsilon}_{z0})(1-\theta) \tag{4-40}$$

其中 $\varepsilon_{x0}$，$\varepsilon_{y0}$，$\varepsilon_{z0}$分别为烧结压坯在相互垂直方向上的应变速率。

Coble（1970）推导了扩散蠕变致密化速率方程，Wilkinson 和 Ashby（1975）则导出整个压力烧结过程的致密化速率表达式，并给出了分别描述压力烧结初始阶段、中间阶段和最后阶段的方程（1975）。

Caligiuri（1980）基于压力烧结铁粉和钢粉的实验结果，总结出一个半经验方程，后来发现，该方程对铜粉、铝粉和 $Al_2O_3$ 粉末同样有效。Caligiuri 方程所给出的孔隙闭合速率表达式为

$$\dot{\theta} = K\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)^n AP^n \tag{4-41}$$

其中 $A$ 和 $n$ 为材料常数。

对于压力烧结，Aezt 等人（1983）绘制了与普通烧结类似（见 4.5.1.3 节）的致密化机制图，其典型形式如图 4-25 所示，这些机制图有助于了解不同工作规范下压力烧结的规律和机制，为制定最佳工艺流程参数提供指导。
·p.179·

Bhatt 等人（1981）采用有限元分析法对粉末压力烧结过程进行了研究，他们计算模拟了粉末体在等静压和温度作用下的烧结行为，并给出相应的数值方程。通过测量粉末体中每一点的位移量，合理设定边界条件，可利用方程（4-41）计算应变速率。而给定边界条件下的有效压力 $P_{eff}$与方程（4-40）推得的相同，由此得到孔隙闭合速率的表达式

$$\dot{\theta} = 3A\left\{\frac{3}{2}\cdot\frac{P\theta\ln\theta}{(1-\theta)}\right\}^n\cdot(1-\theta) \tag{4-42}$$

其中 $A$ 和 $n$ 为相应工作压力下固实材料的蠕变参数。图 4-26 对比了该“有效应力”模

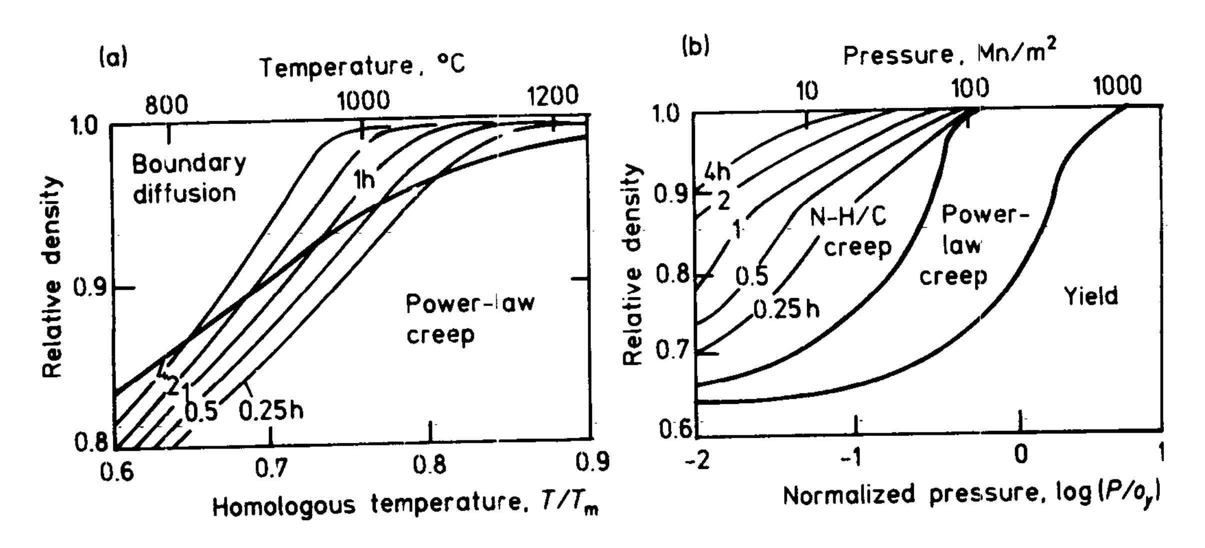



图 4-25 工具钢的应力烧结机制图（Helle 等，1985）：

（a）密度-温度图，颗粒半径 $a=25\mu m$，平均晶粒度 $50\mu m$，工作压力 $P=100MN/m^2$；

（b）密度-压力图，颗粒半径 $a=50\mu m$，平均晶粒度 $10\mu m$，$T=1475K$

型与本节前述的另外两种模型的计算结果。

上述理论分析结果与单轴热压实实验规律大致吻合，但也存在一定偏差，主要表现在有效压力相对较低、有效压力与摩擦系数及压坯表面距冲头的距离呈指数规律变化。

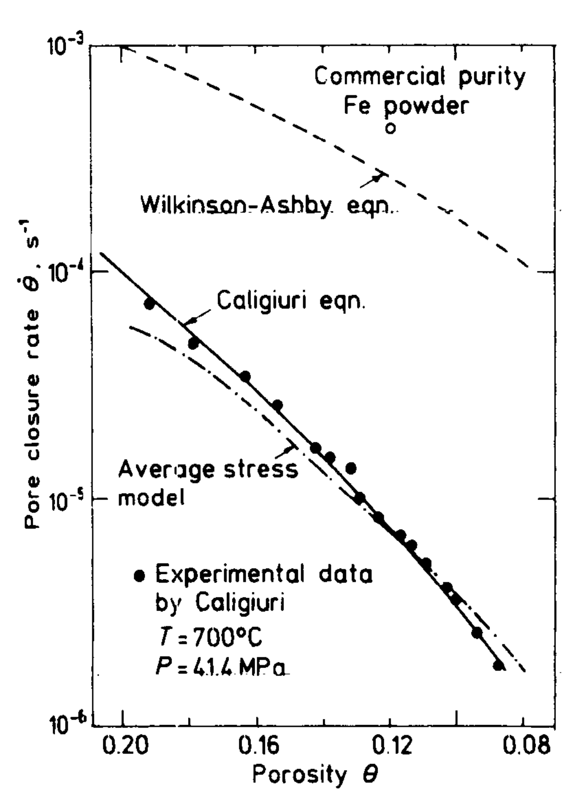



图 4-26 平均应力模型、Caligiuri 模型及 Wilkinson－Ashby 模型计算商用纯铁粉末压力烧结过程中孔隙闭合速率的结果比较

### 4.6.2 热等静压

热等静压（HIP）首先作为包覆核燃料元件的工艺方法而发展起来，目前已成为一种复杂形状粉末零构件的热固结技术，以满足来自各种领域的应用需求。热等静压具有很多优点，主要表现在可制备形状复杂的构件、烧结温度低，可处理放射性及有毒性物质。普通热等静压工艺的操作是将粉末密闭封装在包套中，放入高压室中均匀加压。粉末装入成型包套中振实、在高温下真空除气后密封，然后送入压力工作室，经加压、加热、保温等工序完成压实和烧结过程。热等静压后，采用酸浸蚀或机械剥离的方法去除已成型构件上的包套材料。

典型的热等静压设备示意图见图 4-27。热等静压最早采用的加压介质是氩气，其压力一般大于 200MPa，高于单轴热压所用压力。在压力工作室内配有结构复杂的包套工装。采用 Kanthal 电阻加热的方式可使烧结温度达到 1450K，换用石墨或钼电加热元件则可使烧结温度达到 2300K。

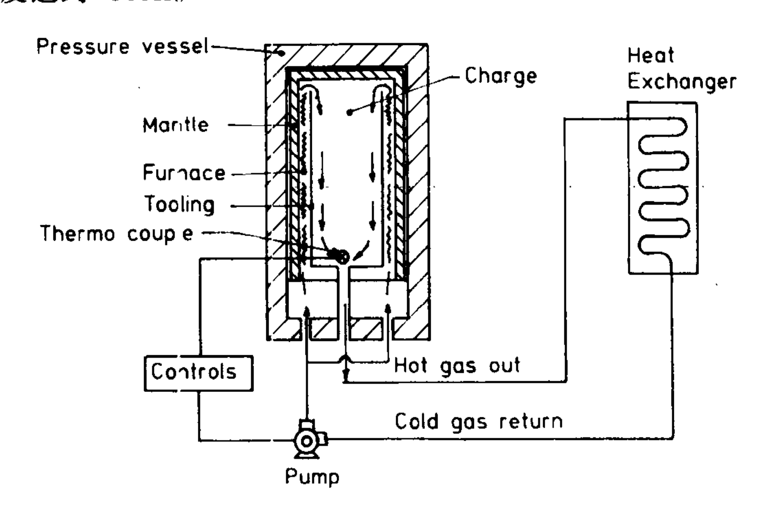



图 4-27 热等静压设备示意图（Price，1984）

图 4-28 示出了热等静压的工艺流程，有时为满足特殊应用需求，某些工序有所变化。制备硬质合金构件是热等静压技术的一项重要工业应用，为成型这类材料所设计的热等静压设备可一次完成脱蜡和烧结操作。在另外一些场合，热等静压技术主要用于压实固结粉末，随后还要进行二次机加工。目前，经济效益是关系到热等静压技术应用与否的主要因素，高昂的设备投资决定了这种方法只适用于大批量生产，或用于某些特殊目的，如制备核燃料元件、高温复合材料的喷气涡轮盘。目前，人们正致力于发展自动化程度高的 HIP 工艺，以缩短生产周期，提高生产效率。

·p.180·

### 4.6.3 单轴热压

单轴热压是一种相对古老的粉末固结工艺，最初用于成型难熔金属及合金。这种方法与冷压实类似，采用单向或双向加载的方法对粉末体加压。此外，在压力机上还配有可控气氛或真空加热模具的装置。根据需求，压制模具可采用 TZM 钼合金、钨、钨铬

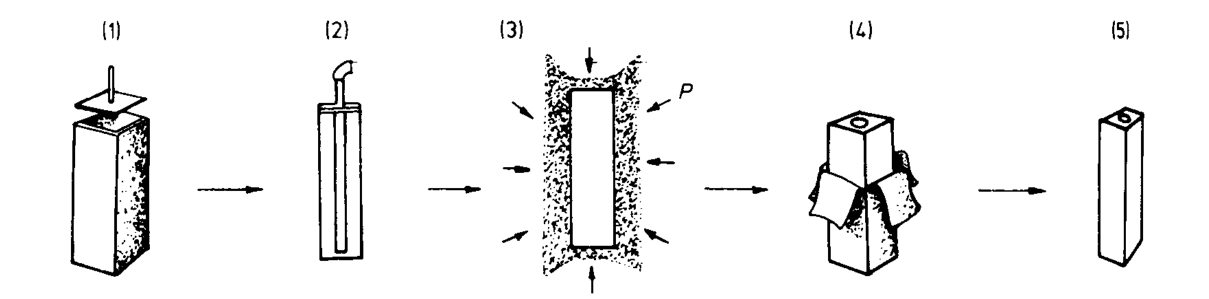



图 4-28 粉末热等静压成型工艺流程图（Meiner 和 McCall，1981）：(a) 制备成型组件的包套；(b) 粉末装料、除气、封装；(c) 热等静压；(d) 去除包套；(e) 压实成型的构件

钴合金、热作模具钢、硬质合金、陶瓷或石墨材料制造，为防止金属压模和冲头发生塑性变形，使用时需水冷。石墨和陶瓷材料的强度很高，但易发生脆性断裂。

·p.181·

单轴热压固结粉末由向冷成型模具装料、加热模具至热压温度和加压等几道工序组成，有时为省去每次装料过程中冷却模具的操作，而使用预成型的粉末。同时，为保护压制模具和粉末，需严格控制热压气氛，通常向加热炉通入氩气等惰性气体。压制成型模具采用电阻加热或感应加热，也可采用对陶瓷模具中的粉末直接通以大电流的方法加热。有些情况下，还可在另外的加热炉内将装有粉末的模具加热到温，然后移送到压力机上进行压制。

直到前不久，热压固结还以其模具成本高、加热炉及气体保护装置复杂、生产周期长等不利条件，而被认为是一种不经济的工艺方法。但随着陶瓷模具、石墨模具的使用和普及，以及人们对粉末热压固结优点认识程度的提高，粉末冶金生产商们开始对这种工艺产生兴趣，据称热压固结技术在最近十年内将获得较大的发展。

### 4.6.4 粉末锻造

将粉末烧结坯热锻成致密的制品是粉末冶金技术另外一种很有应用价值的变形加工工艺，这种方法在汽车工业中已广泛用于制造钢及铝合金粉末零构件。首先将粉末压制成具有一定形状的预成型坯，烧结后进行锻造使之达到最终形状并完全致密，图 4-29 为粉末热锻造成型加工的工艺流程图（Brown，1981）。实际生产中，粉末锻造的工艺需求往往与粉末预成型坯所应有的形状和密度发生相互冲突。例如，粉末预成型坯的密度高，有助于提供粉末压坯的强度和抗氧化能力，但却加速锻造模具的磨损，因此，粉末预成型坯的密度一般控制在理论密度的 75%—80%。而粉末预成型坯的形状既决定于产品的最终形状，也取决于锻造工艺对粉末流动性的允许程度。粉末流动性高，可提供锻造构件的机械性能，但同时也增加了模具的磨损量。所以，最佳的预成型坯形状设计，既应使粉末在预成型坯中具有最大的流动性，又能使成型构件获得最大强度。

·p.182·

忽略摩擦，自由锻造过程中压坯密度 $\rho$ 的变化可由下式给出（James，1982）：

$$-\frac{d\rho}{\rho}=d\varepsilon_r+d\varepsilon_\theta+d\varepsilon_z \tag{4-43}$$

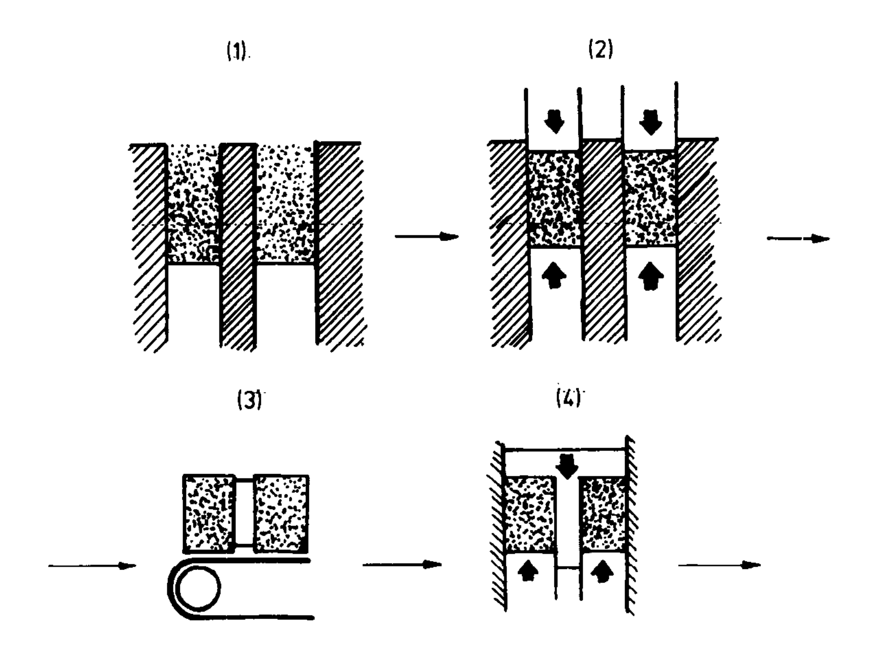



图 4-29 粉末锻造工艺流程示意图：(1) 向模具中填装粉末；(2) 压制预成型坯至所需的密度后脱模，至可控气氛中烧结；(3) 加热炉内预热后迅速移送到压力机；(4) 压力锻造成完全致密的构件

其中 $\varepsilon_r$，$\varepsilon_\theta$，$\varepsilon_z$ 分别为径向、周向及轴向的应变增量。对应变微分可得

$$d\varepsilon_r = d\varepsilon_\theta = v d\varepsilon_z$$

若将泊松比 $v$ 合并，则致密化方程变为

$$-\frac{d\rho_{rel}}{\rho_{rel}} \cdot (1 - \rho_{rel}^{0.92}) = \varepsilon_z \qquad (4\text{-}44)$$

其中 $\rho_{rel}$ 为相对密度。对于密闭锻造（模锻），致密化方程可简化为

$$\frac{d\rho}{\rho} = d\varepsilon_z \qquad (4\text{-}45)$$

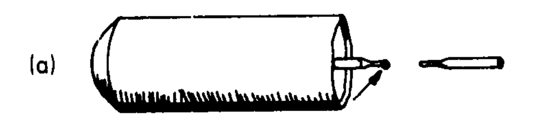
借助于有限元法，可模拟设计锻造坯料的形状，计算锻件中不同部位的应力及密度分布（Kobayashi 等，1989）。

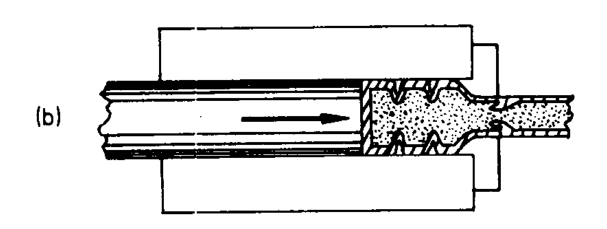
### 4.6.5 粉末挤压

粉末挤压不同于常规金属挤压工艺之处在于挤压坯料需要包套，挤压成型后还要去除包套。这种方法的主要优点表现在可制备形状复杂的粉末型材并一次完成致密化过程。主要工艺流程（图 4-30）为：装粉、抽真空、封装、挤压（Gardner 等，1967）。有时在挤压之前，还对粉末进行一定程度的冷压实或热压实加工。包套装载粉末不仅可在挤压前对粉末进行除气、烘干、退火处理，而且还能保护粉末免受大气、润滑剂及工具的污染。包套材料的选择主要基于材料的热塑性、活泼性及成本等因素的综合考虑。

·p.183·

根据对典型挤压力－位移曲线（图 4-31）的分析，可将粉末挤压过程划分为四个阶段（HughesSellars，1972）：包套自调整贴模、挤压坯料镦粗致密，恒定速度和压力下的稳态挤压、挤压坯料尾的非稳态流变挤压。稳态挤压力 $P_R$ 等于



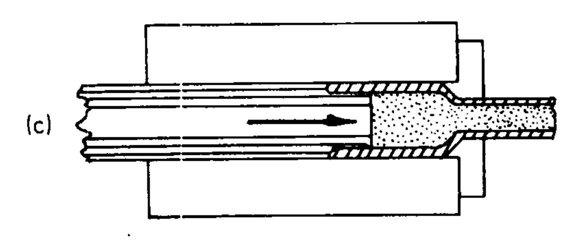




图 4-30 粉末挤压工艺过程示意图：(a) 粉末包套，抽真空，封装，制备挤压坯料；(b) 粉末松装导致包套在挤压过程中产生皱折；(c) 采用穿头技术防止包套皱折

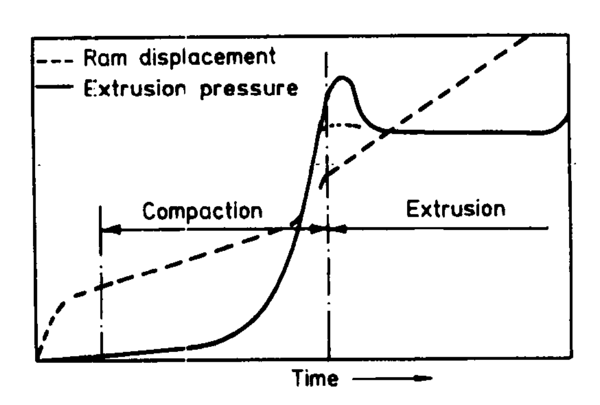



图 4-31 粉末挤压的位移 - 挤压力曲线

$$P_R = AK\ln R \tag{4-46}$$

其中 $R$ 为挤压比，$A$ 和 $K$ 分别为取决于挤压系统和材料变形抗力的常数。若计及模具局部温度升高导致的压力耗散，则可得到 $P_R$ 更严格的表达式（Sheppard 和 McShane，1976）

$$P_R = AK(1 - C\Delta T)\ln R \tag{4-47}$$

其中 $C$（$=\mathrm{d}K/\mathrm{d}T$）为变形抗力 - 温度曲线的斜率，$\Delta T$ 为挤压过程中 $P_R$ 导致的模具温升。根据上述方程及挤压极限图（Causton 和 Dunkley，1987），可得到不同温度下的许用挤压比（图 4-32），从而为粉末挤压工艺的优化设计提供必要的指导。

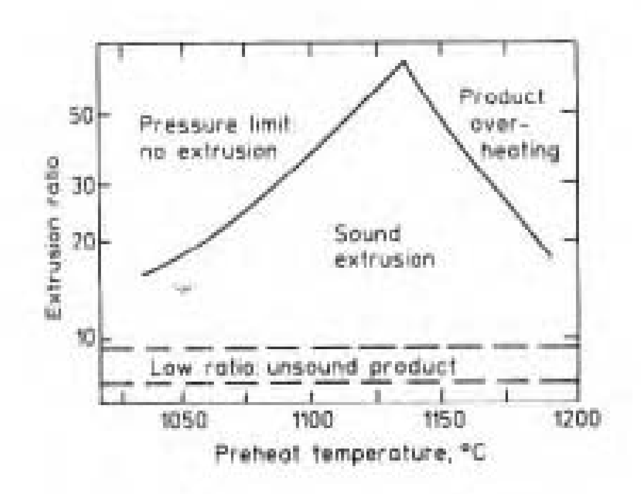



图 4-32　工具钢粉末典型的挤压极限图

粉末挤压工艺广泛用于生产高速钢、复合材料、铍、氧化物质点弥散强化镍基高温合金的粉末冶金零件。由于所成型的制品具有晶粒小、塑性高的特点，因此这种方法对铍材的制备成型颇具吸引力。粉末挤压成型氧化物质点弥散强化合金中拉长的晶粒经退火处理后，可导致晶体结构的局部有序排列，这种显微组织（图 4-33）有助于提高合金的抗蠕变能力，可应用于高温喷气发动机。此外，由于粉末挤压过程中的热暴露时间短，因此这种方法还适用于快速凝固粉末的成型加工。

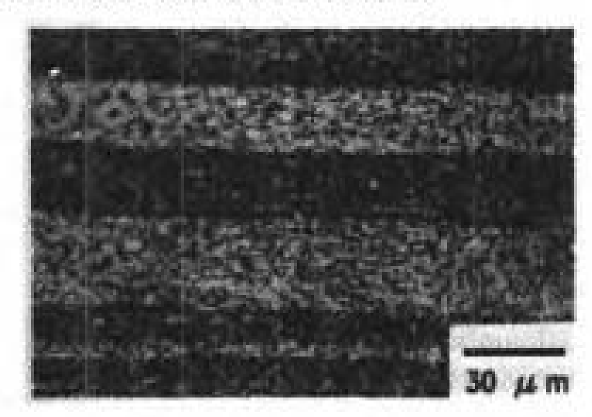



图 4-33　挤压 Ni－20Cr－2$ThO_2$ 粉末拉长的粗大晶粒结构观察结果（经 DMRL 同意）

### 4.6.6　粉末冶金特殊工艺

·p.184·

除上述工艺外，还发展了一些具有特殊用途的粉末冶金工艺方法。本节将对这些方法及精整特殊用途粉末冶金产品的烧结后处理工艺加以介绍。

Ceracon 法和快速不定向压实是一类热固结粉末的伪等静压方法，无需热等静压复杂，昂贵的气体加压装置。Ceracon 法（Ferguson 等，1984）选用陶瓷颗粒作为加压介质，将粉末预成型坯加热后埋于陶瓷介质中，放入已加热的模具中，在普通锻造压力机上单轴加压成型。陶瓷颗粒将外加压力以近乎等静压的方式传递给粉末预制坯，加压的时间非常短，整个过程在机器手的操作下自动进行。致密成型后，取出构件，陶瓷颗粒可重复使用。作为金属粉末的一种软模无拘束成型方法，Ceracon 工艺主要受到陶瓷颗

粒性能、粉末预制坯的大小及形状、成型压力及温度控制精度等因素的影响。

快速不定向压实（ROC）法使用厚壁容器作为粉末的填充坯模（Kelto，1984），粉末封装在软钢制成的模具中加热，然后放入模具套筒中单向加压，压力借助于填充坯模以近等静压的方式作用于粉末，使之在极短的时间内达到完全致密。ROC法可用来成型形状复杂的制品，这与Ceracon法不同，并且其预热温度低于热等静压温度，热暴露的时间又短，因此所成型的制品具有组织稳定、性能可靠的特点。

喷射成型是将粉末雾化及成型加工统一进行的一种工艺方法（Singer，1970；Leatham等人，1984），在惰性气体介质中雾化的液态金属直接注入到模具中成型。雾化颗粒经叠压、粗化、凝固等过程形成为型坯，再经热锻造或热轧制二次加工达到完全致密（Singer，1970；Singer Evans，1983；Williams，1987）。用这种方法成型快速凝固粉末，可省去粉末处理、贮存的中间环节。

Ospery法（图4-34）是一种特殊的粉末喷射成型工艺，在雾化室内增加了一套可使

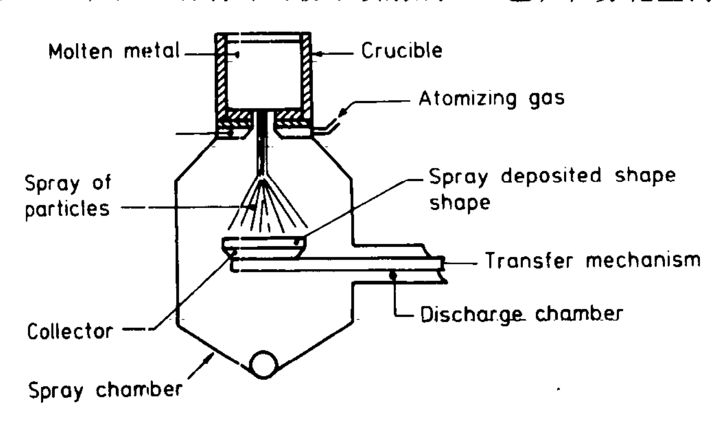



图4-34　Ospery法成型设备示意图（Mathur等，1989）

模具运动的装置，由此使雾化粉末均匀沉积并具有很高的密度，然后经进一步的锻造变形加工获得所需的形状。至今，Ospery法已用于制备高合金钢、高温合金和高强铝合金的带材、饼材、管材及其它形状的型材。喷射成型还可采用其它方法雾化粉末，如低压等离子体沉积法，就是利用低压等离子体将预合金化的粉末熔化后喷射到模具中成型（Apelian，1986）。采用高温等离子体，还可实现难熔金属、碳化物、氧化物和金属间化合物的喷射成型。

### 4.6.7　固结后处理

为满足使用要求，粉末冶金工艺流程中还包括烧结后处理这一特殊工序。除机加工、热处理、热加工及表面处理等与常规金属类似的精整工艺外，粉末烧结后处理还有二次冷压（精压/整形/复压）及浸渗。

·p.185·

对烧结制品的二次冷压包括为提高尺寸精度而进行的整形、为提高密度而进行的复压以及为改善上下表面轮廓而进行的精压。

浸渗是一种通过将液态金属填充到烧结坯孔隙中使构件完全致密，而无需机械处理的再致密化方法。这种方法也可用来成型多层复合材料结构，或生成表面叠层以利于焊

接。为便于后续浸渗处理，需适当调整烧结工艺条件以使烧结坯中的孔隙连通。浸渗金属的熔点一般较低，其充填孔隙的方法有多种，主要包括毛细渗透、接触渗透、重力浸渗、压力浸渗及真空吸附浸渗。

浸渗处理广泛用于难熔金属基及碳化物基粉末冶金制品，包括电工触头及电极（W/Mo/WC－Cu/Ag）、火箭喷嘴（W－Ag）、金属陶瓷涡轮叶片（TiC－高温合金）、刀具（TiC－钢）、机械零件（铁/钢－铜合金）、轴承（钢－巴氏合金）。$Nb_3Sn$ 超导管材或线材就是采用在铌烧结坯中先浸渗锡、再经热处理生成 $Nb_3Sn$ 金属间化合物的方法制备。

## 4.7 应　　用

金属粉末除用作粉末冶金生产的原料外，其本身就有很多的用途。片状铝粉、铜粉、金粉和青铜粉可用于颜料，铝粉则在火箭推进剂、烟火、炸药中被广泛使用。细小的铁粉作为一种营养素，是常用的食品添加剂，同时还可用于磁粉无损探伤。某些金属粉末或预合金化粉末可用作电焊条的填充剂和涂层材料，同时也是等离子枪、激光发生器理想的表面保护涂层和硬化涂层材料。

·p.186·

带有连通孔隙的粉末冶金制品在工业中具有广泛的用途。在液流装置中，各种多孔构件被用作过滤器、截流器和调节阀，自润滑轴承以其含有的孔隙作为润滑油的贮存器，而用于制造电池组件的多孔材料则通过增加表面积来达到提高电池化学活性的目的。上述零构件由不锈钢、镍基合金、钛合金或铝合金制成，所选用的压制成型工艺取决于制品孔隙度的要求及制品的形状，最常用的工艺是压实成型后烧结。孔隙度达50%以上的多孔材料制品采用无压堆实方法成型，而大长径比制品则采用等静压或爆炸成型的方法固结。对电极或电池用材料而言，受制品形状的限制，只能由粉末轧制的板材制造而成。自润滑轴承则因用量大而采用模压的方法大批量生产。由混合粉末压制烧结而成的青铜基或铁基自润滑轴承中的孔隙率达15%，浸渍于这些孔隙中的润滑油是该类轴承在使用寿命期间唯一的润滑剂。当轴开始转动时，在温度和离心力的作用下，润滑油由孔隙中流出，而当轴停止转动后，润滑剂又重新被轴承结构中的孔隙所吸收。

金属陶瓷或金属陶瓷复合材料是另一类只能采用粉末冶金法制备的材料，其中最具代表性的是作为机械切削或耐磨材料已使用了60年之久的硬质合金，它们是由作为镶嵌切刃的WC、少量的Ti和TiC以及用作粘结剂的CO组成。所用碳化物由钨粉与石墨碳黑混合物在高温下碳化而成。这些碳化物与钴粉球磨混合后，压制成型并经液相烧结，得到完致密的制品。为提高硬质合金的耐磨性，有时还在WC的表面喷涂TiC、TiN或 $Al_2O_3$ 粉末。金属陶瓷的另一重要应用是用作摩擦材料，如飞机的刹车片、离合器摩擦片。这种材料是由铁粉或铜粉与一定数量的 $SiO_2$ 或 $Al_2O_3$ 粉末烧结而成。Rutgers 大学 L. McCandlish 和 B. H. Kear 的最新实验结果表明，由纳米 WC 和 CO 制成的金属陶瓷（见本卷书第13章）具有比传统金属陶瓷更高的硬度和耐磨性。

粉末冶金技术还广泛用于生产电工材料和磁性材料。将铜粉、钨粉、钼粉、碳化钨粉和氧化钙粉末压制成型，经液相烧结及液相浸渗所制成的材料可用作电工触头。目前

已有多种具有不同 *BH* 值的磁性材料采用粉末冶金法制备，其中包括最常用的硬磁铁氧体如钡铁氧体、锶铁氧体，高 *BH* 钐－稀土永磁合金以及新近发展的钕－铁－硼合金。钕－铁－硼合金在磁场中压制成型，其内部的磁畴定向排列，因此所能获得的磁能积高达 40MG Oe。图 4-34 示出了稀土永磁合金的生产流程图。粉末冶金法还可用来制备超导材料，多层 $Nb_3Sn$ 超导带，就是采用先将铌轧制成薄带然后浸渗锡的方法制备的。在固结成型高温超导带材或线材的技术中，粉末冶金所能提供的方法最具吸引力。例如具有 $YBa_2O_{7-x}$成分的超导体，由氧化物先驱体与碳化硼粉末通过一定的反应制得粉末，然后经热等静压或爆炸成型固结成型材。

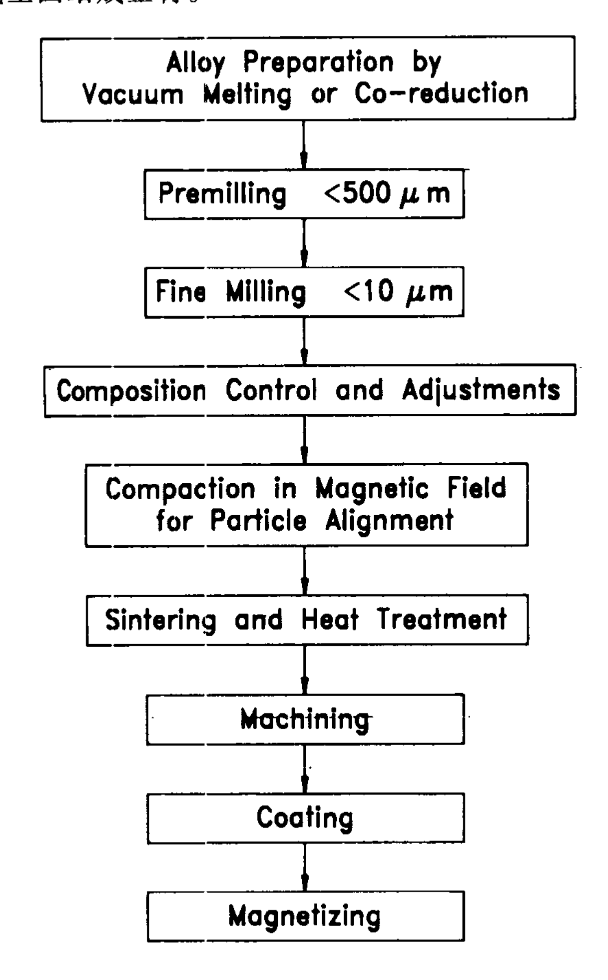



图 4-35 钐－钴永磁合金生产工艺流程（Ormerod，1985）

·p.187·

粉末冶金技术是生产难熔金属或合金制品的常规方法。实际使用的钨灯丝就是由烧结钨棒拉拔而成。为提高钨丝的组织稳定性，提高其抗蠕变能力，在钨棒中常掺入碱金属。具体做法是将氧化钨粉末与铝、钾、硅掺杂后一起还原，还原产物被压制成坯，向压坯通以一定的电流加热烧结，最后再进行轧制、模锻及拔丝变形加工。在钨丝的晶界上分布有许多由掺杂而产生的气泡，这些气泡可有效阻止晶界迁移和晶粒粗化，因而可使钨丝中拉长的晶粒保持到很高的温度而不发生变化（更详细的内容见 Welsch 和 Walter 的著作，1990）。

上述应用都是利用了粉末冶金的特殊优势，在一些场合则利用粉末冶金可实现大批

量生产而具有显著经济效益的特点。汽车制造便是典型一例，该行业每年消耗大量的粉末冶金产品，其中以铁基制品为最多（Mocarski 等，1989）。这些构件的尺寸一般很小，每台汽车所用构件的总重量只有 16kg，但零构件的种类多，包括齿轮、压杆、小型复杂传动构件，动力控制及制动系统也多由这类制品构成。此外，粉末锻件在汽车中也获得应用，如碳钢连杆。与常规铸锭锻件相比，这类粉末冶金制品具有生产效率高、机加工量小的特点。

·p.188·

粉末冶金技术在汽车工业中的应用成功得益于该技术的三大优势，即经济效益高、生产量大、可制备形状复杂的构件。粉末冶金技术的优势也可加以发挥，用来制造许多军事用品，如弹壳、复杂形状的机关枪、步枪零件以及烧结铁基浸铅履带。此外，粉末冶金技术还是制造某些重要军用构件的唯一方法。例如，水路两栖坦克动能穿甲弹的重合金（W-Cu-Ni/Fe）穿甲弹头就是采用粉末冶金工艺制备的。这类材料的密度高、塑性好，已取代其它材料。再如，最近研制的碳－碳复合材料洲际导弹端头帽（图 4-36）和高性能军用飞机的刹车片，也是利用粉末冶金法制备的。这两类构件是先将碳纤维缠绕成型，然后与裂解石墨一起在很高的温度下热等静压至高密度。尽管所用的原料不是粉末，但利用粉末冶金工艺可使构件获得很高的强度和密度。类似的例子还有金属基复合材料，采用粉末冶金技术所制备的金属基复合材料具有很高强度和一定的塑性。

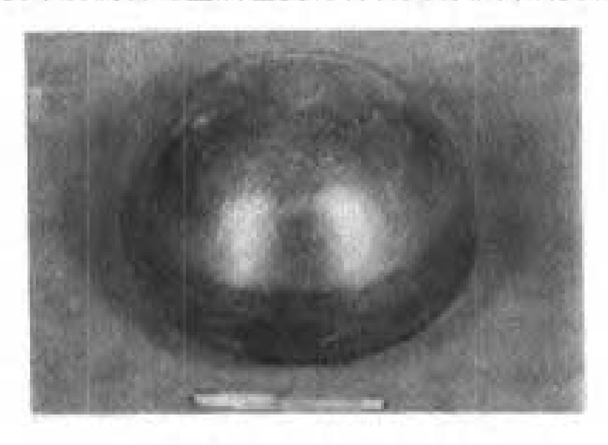


图 4-36　碳-碳复合材料洲际导弹端头帽

原子能反应堆所使用的核燃料元件和控制棒目前也只能用粉末冶金工艺制备。通常用作核燃料的 $UO_2$ 是由天然铀或富铀的 $U^{235}$ 制得，颗粒状氧化铀粉末与一定数量的粘结剂混合后压制成坯，然后在 1900K 的还原气氛中烧结，在缓慢进行的烧结中粘结剂被去除。烧结并经检验合格后，燃料芯块被放入锆锡合金或不锈钢管中制成燃料组件。为保证反应的正常进行和燃料的充分燃烧，需严格控制燃料组件的尺寸精度。有时核燃料元件也制成板状，以用于诸如核潜艇等一些特殊的反应堆。在这种情况下，富铀 $U^{235}$ 的核燃料弥散分布于金属基体中，烧结后在热等静压设备中扩散连接在一起。这种核燃料由于表面积大，传递热量的效率高，因而在极短的时间内就可达到所要求的最大功率。核反应堆所用的控制棒和屏蔽材料，也是采用粉末冶金工艺，将中子吸收材料如 $Eu_2O_3$ 和 $B_4C$ 弥散于金属基体中制成的。此外，具有放射性的核废料同样是利用粉末冶金法包覆处理的，具体方法为将核废料埋藏于玻璃或陶瓷材料中，然后热等静压，以完全封闭核

废料，并使包套材料具有一定的机械强度。尽管这种方法目前应用的程度有限，但仍不失为一种很有前途的核废料处理方法（见第10卷）。

粉末冶金技术也曾用于生产易产生成分偏聚的高合金工具钢。通常所用的生产工艺为：将组成工具钢各成分组元的雾化粉末包套后热挤压或等静压为预制坯，然后热等静压为制品。粉末冶金高合金工具钢的性能优于传统方法制备的同类产品。

•p.189•

至今，粉末冶金产品的应用已扩展到航天零部件。图4-37示出了粉末冶金法制备的用于火箭发动机的整体转子。许多镍基或钴基高温合金的合金化程度很高，因而塑性低、机加工工艺性能差。在一些情况下，铸造似乎是这类复杂成分合金成型的唯一方法。粉末冶金技术则为此提供了另外一种选择，雾化粉末可消除合金元素偏聚的现象，各种成型工艺则可保证构件所需的形状和性能。但实际应用中可能会出现这样一些情况：所使用粉末的纯度要求极高，不能含有任何陶瓷或气体夹杂，烧结坯的密度应完全接近理论密度。同时，在其它一些场合可被接受的少量残存孔隙，对火箭发动机用零构件而言则是绝对不允许的。因此，这类零构件采用了近净成型的粉末冶金工艺制造，即将氩气雾化的不含陶瓷或惰性气体夹杂的高纯镍基合金粉末包套并抽真空，然后热等静压成“近净成型”的零构件。粉末的纯度和性能是影响该工艺的最主要因素，若粉末不纯，则在烧结制品的晶界上产生氧化物或氮化物质点。虽然这种近净成型工艺具有可观的经济效益，但工业生产中仍沿用补充热锻的方法来使构件完全致密。此外，这种近净成型工艺还受到目前所使用的无损检测手段的制约。为确保检测的准确性，构件的厚度应限制在一定范围内，以保证可探声波迹线的形状。尽管如此，人们还是期望这种近净成型粉末冶金工艺在今后几年内的应用日益扩大。



图4-37　火箭发动机用粉末冶金法制备的整体转子

如前所述（4.2.1.2节），氧化物质点弥散强化合金在多年前就已用于燃烧室壳体，目前则用来制造喷气发动机的高温涡轮叶片或导向叶片。这类材料首先经热挤压固结并轧制成板材，然后采用扩散连接的方法制成所需的构件。在制造过程中，也可进行钻

孔，加工涡轮叶片和导向叶片上构造复杂的冷却槽。如上节所述，此种应用条件下使用的氧化物质点弥散强化合金，需进行局部有序化处理，以产生拉长的晶粒组织。

除上述航天航空应用实例外，粉末冶金铝基、钛基及铍基制品也可用于飞机或火箭的结构件。其中，铍材是制造惯性导航系统、散热器及飞机制动装置中某些零构件的特殊材料，新近开发的铍合金正在被考虑用作航天航空飞行器的蒙皮材料。

## 4.8 参考文献


Apelian, D. (1986). in: *Progess in Powder Metallurgy*, Vol. 42: Carlson, E. A., Gaines, G. (Eds.), Princeton, NJ: MPIF APMI. p. 17.

Arunachalam, V. S., Gopinathan, K. G., Krishnan, R. V., Raghuram, A. C., Sundaresan, R. (1975), *Trans. PMAI*2. 1.

Arzt, E., Ashby, M. F., Easterling, K. E (1983), *Metall. Trans*. 14A. 211—221.

Ashby, M. F. (1974), *Acta Metall*. 22. 275.

Benjamin, J. S. (1976), *Scientific American* 234 (5). 40.

Bhagiradha Rao. E. S. (1989). in: *Powder Metallurgy-Recent Advances*: Arunachalam, V. S., Roman, O. V. (Eds.), New Delhi: Oxford & IBH Publishing Co., pp. 27—43.

Bhagiradha Rao, E. S., Mallya, R M., Sastry, D. H (1986), *Trans. Ind. Inst. Metals* 39, 597—603.

Bhalla, A. K., Williams. J. D. (1976). *Powder Metall*. 19, 31—37.

Bhatt, T. B., Ramakrishnan, N., Arunachalam, V. S. (1981), *Scri. Metall*. 15. 339.

Billiet, R. (1985). *Int. J. Powder Metall. & Powder Technol*. 21. 119—129.

Borchers, P. (1979). in: *Tungsten* London: Mining Journal Books Limited. 64—77.

Brackpool, J. L., Phelps, L. A. (1967), in: *New Methods for the Consolidation of Metal Powders. Perspectives in Powder Metallurgy*, Vol. 1: Hausner. H. H., Roll, K. H., Johnson, P. K. (Eds.), New York: Plenum Press. pp. 239—255.

Brown, G. T. (1981), *Metal Powder Rep*. 36. 210—215.

Caligiuri, R. D. (1980), Ph. D. Thesis. Stanford University, California.

Carrol, M. M., Kim. K. T. (1984), *Powder Metall*. 27. 153—158.

Causton, R. J., Dunkley, J. J. (1987), in: *New Perspectives in Powder Metallurgy*: *Powder Metallurgy for Fall Density Products*: Kulkarni, K. M. (Ed.), Princeton. NJ: MPIF. pp. 53—76.

Coble, R. L. (1970), *J. Appl. Phys*, 41, 4798—4807.

Cox, A. R., Moore, J. B., van Reuth, E. C. (1976), in: *Superalloys*: *Metallurgy and Manufacture*: Kear, B. H., Muzyka, D. R., Tien, J. K., Wlodek, S. T. (Eds.), Baton Rouge. LA: Claito's Publishing Division. pp. 45—53.

Crider, J. F. (1982), *Ceram. Eng. & Sci. Proc*. 3. 519—528.

Dax, F. R. (1983), *Metal Powder Rep*. 38. 200—202.

Decours, J., Devillard. J.. Sainfort. G. (1976). in: *Advanced Fabrication Techniques in Powder Metallurgy and Their Economic Implications. AGARDCP No*. 200.

Dube, R. K. (1981), *Powder Metall. Int*. 13. 188—190.

Dube, R. K. (1982), *Powder Metall. Int*. 14, 45—48; 108—111; 163—165.

Dube, R. K. (1983), *Powder Metall. Int*. 15. 36—40.

Erickson, A. R., Amaya, H. E. (1984), in: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, *Vol*. 15: Aqua. E. N., Whitman. C. L. (Eds.). Princeton. NJ: Metal Powder Industries Federation. pp. 145—155.

Evans, P. E., Smith, G. C. (1959), *Powder Metall*. 3. 1—25 and 26—44.

Exner, H. E, (1979), *Rev. Powder Metall. and Phys. Ceram*. 1. 7.

Exner, H. E, (1980), *Powder Metall*. 23. 203.

Exner, H. E., Arzt, E. (1983), in: *Physical Metallurg*. 3rd ed.: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.), Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, pp. 1885—19:2.

Ferguson, B., Kuhn, A., Smith, O. D., Hofstatter, F. (1984), *Int. J. Powder Metall. & Powder Tochnol*. 20. 131—139.

Friedman, G. I. (1970), *Int. J. Powder Metall*. 6. 43.

Froes, F. H., Savage, S. J. (Eds.), (1986). *Processing of Structural Metals by Rapid Solidification*. Metals Park. OH: American Society for Metals.

Gardner, N. R., Donaldson, A. D., Yans, F. M. (1967), in: *New Methods for the Consolidation of Metal Powder. Perspectives in Powder Metallurgy*. Vol. 1: Hausner, H. H., Roll, K.H., Johnson, P.K. (Eds.), New York: Plenum Press. pp. 169—194.

German, R. M. (1985), in: *Progress in Powder Metallurgy*, Vol. 41: Princeton. NJ: Metal Powder Industries Federation.

German, R. M. (1990), *Int. J. Powder Metall*. 26, 23—34; 35—43.

German, R. M., Munir, Z. A. (1975), *Metall. Trans*. 6A, 2229.

German, R. M., Munir, Z. A. (1978), *J. Am. Ceram. Soc*. 61, 272—274.

German, R. M., Munir, Z. A. (1982), *Rev. Powder Metall. and Phys. Ceram*. 2, 9.

Gilman, P. S., Benjamin, J. S. (1983), *Ann. Rev. Mater. Sci*. 13. 279.

Goetzel, C. G. (1949), *Treatise on Powder Metallurgy*. Vol. I. New York: Interscience Publishers Inc.. pp. 64—71.

Goetzel, C. G. (1950), *Treatise on Powder Metallurgy*. Vol. II. New York: Interscience Publishers Inc.

Grant, N. J. (1983), *J. Metals* 35 (1). 20—27.

Gummeson, P. U. (1972), *Powder Metall*. 15 (29). 67—94.

Gutamanas, E. Y. (1983), *Powder Metall. Int*. 15. 129.

Helle, A. S., Easterling, K. E., Ashby, M. F. (1985), *Acta Metall*. 33. 2163—2174.

Hodkin, D. J., Sutcliffe, P. W., Mardon, P. G., Russell, L. E. (1973), *Powder Metall*. 16 (32). 277—313.

Hughes, K. E., Sellars, C. M. (1972), *J. Iron & Steel Inst*. 210 (9). 661.

Huppmann, W. J. (1979), *Z. Metallkde*. 70. 792—797.

Huppmann, W. J., Petzow, G. (1979), in: *Sintering Processes*: Kuczynski, G. C. (Ed.), New York: Plenum Press, pp. 189—201.

Jackson, H. C. (1967), in: *New Methods for the Consolidation of Metal Powders, Perspectives in Powder Metallurgy*, Vol. 1: Hausner, H. H., Roll, K. H., Johnson, P. K. (Eds.), New York: Plenum Press. pp. 13—26.

James, B. (1982), *Metal Powder Rep*. 37. 251—253: 291—293.

James, P. J. (1971), *Production Engr*. 50. 515—520.

James, P. J. (1972), *Powder Metall. Int*. 4. 82—85: 145—149: 193—198.

James, P. J. (1983), in: *Isostatic Pressing Technology*:

James, P. J. (Ed.), London: Applied Science Publishers. pp. 1—27.

Joensson, S., Hohmann, M. (1987), *Metal Powder Rep*. 42. 49—52.

Jones, H. (1981). in: *Ultrarapid Quenching of Liquid Alloys. Treatise on Materials Science and Technology*. Vol. 20: Herman. H. (Ed.). New York: Academic Press. pp. 1—72.

Jones, H. (1982), *Rapid Solidification of Metals and Alloys*, London: The Institution of Metallurgists Monograph No. 8.

Kaysser, W. A. (1988). in: *Advanced Metallic and Ceramic Materials*: Rogers. M. D.. Jovicevic. J. (Eds.). Institute of Advanced Materials. Commission of the European Communities Joint Research Centre Petten. Ispra and Karlsruhe.

Kaysser, W. A., Petzow, G. (1985). *Powder Metall*. 28. 145—150.

Kelto, C. A. (1984), in: *Metals Handbook: Powder Metallurgy*. Vol. 7. 9th ed. Metals Park, OH: American Society for Metals. pp. 542—546.

Kingery, W. D., Berg, M. (1955), *J. Appl. Phys*. 26, 1205.

Kingery, W. D. (1959), *J. Appl. Phys*. 30, 301.

Klar, E., Fesco, J. W, (1984), in: *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 7. Metals Park. OH: American Society for Metals.

pp. 25--31.

Knopp, W. V., Duncan, W. R., Moses, A. J., Toaz, M. W. (1984), in: *Metals Handbook*. 9th ed., Vol. 7. Metals Park. OH: American Society for Metals. pp. 401—418.

Kobayashi, S., Oh, S. -I., Altan, T. (1989), *Metal Forming and the Finite-Element Metnod*. Oxford: University Press. 244—274.

Kuczynski, G. C. (1949), *Trans. AIME* 185, 169.

Kuhn, H. H., (1978). *Int. J. Powder Metall. & Powder Technol*. 14, 259—275.

Kuhn, W. E., Friedman, I. L., Summers, W., Szegvari, A. (1984), in: *Metals Handbook*. 9th ed.. Vol. 7. Metals Park, OH: American Society for Metals. pp. 56—70.

Lawley, A. (1977). *Int. J. Powder Metall. & Powder Technol*. 14. 259—275.

Lawley, A. (1981). *J. Metals* 33 (1), 13—18.

Lawley, A. (1986). *J. Metals* 38 (8), 15—25.

Leatham, A. G., Brooks, R. G., Yaman, M. (1984), in: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Vol. 15:. Aqua, E. N., Whitman. C. L. (Eds.), Princeton, NJ: MPIF/APMI, p. 157.

Lea, P. W., Carbonara, R. S. (Eds.) (1985). *Rapidly Solidified Materials*. Metals Park. OH: American Society for Metals.

Lenel, F. V., Ansell, G. S. (1982), *J. Metals* 34 (2). 17—29.

Mathur, P., Apelian, D., Lawley, A. (1989), *Acta Metall*. 37. 429—443.

Meiner, K. E., McCall. J. C. (1981). *Metal Powder Rep*. 36. 437—446.

Miller, G. L. (1958). *Powder Metall*. 1/2, 53—64.

Mocarski, S., Hall, D. W.. Khanuja. J., Sun. S. -K. (1989), *Int. J. Powder Metall*. 25. 103—124.

Munir, Z. A. (1988), *Am. Ceram. Soc. Bull*. 67, 342—349.

Munir, Z. A.. Anselmi-Tamburni, U. (1989), *Mater. Sci. Rep*. 3 (7. 8), 277—365.

Ormerod, J. (1985), *J. Less-Common Metals* 111, 49—69.

Pease III, L. F. (1987), in: *Progress in Powder Metallurgy*. Vol. 43: Freeby. C. L.. Hjort. H. (Ed.). Princeton. NJ: Metal Powder Industries Federation. pp. 789—829.

Poster, A. R. (Ed.) (1966), *Handbook of Metal Powders*. New York: Reinhold Publishing Corp.

Price, P. E. (1984), *Metal Powder Rep*. 39. 28—29.

Queneau, P., O'Neill, C. E., Illis, A., Warner, J. S. (1969), *J. Metals* 21 (7), 35—45.

Raybould, D. (1981), *J. Mater. Sci*. 16. 589.

Reshamwala, A. S., Tendulkar, G. S. (1970), *Powder Metall. Int*. 2, 15 and 58.

Ro, D. H., Toaz, M. W. (1982). in: *Progress in Powder Metallurgy*. Vol. 38. Princeton. NJ: Metal Powder Industries Federation.

Ro, D. H., Toaz, M. W., Moxsor, V. J. (1983), *J. Metals* 35 (1). 34—39.

Roborts P. (1984). in: *Metals Handbook: Powder Metallurgy*, Vol. 7. 9th ed. Metals Park, OH: American Society for Metals. 39—42.

Roman, O. V., Gorobtsov, V. G. (1989): in: *Powder Metallurgy-Recent Advances*: Arunachalam, V. S., Roman, O. V. (Eds.), New Delhi: Oxford & IBH Publishing Co.. pp. 83—111.

Savage, S. J., Froes, F. H. (1984), *J. Metals* 36 (4), 20—33.

Sheppard, T., McShane, H. (1976), *Powder Metall*. 19, 121.

Shinde, S. L., Tendulkar, G. S. (1977), *Powder Metall. Int*. 9, 180—184.

Singer, A. R. E. (1970), *Metals & Materials* 4, 246—250.

Singer, A. R. E., Evans. R. E. (1983), *Metals Technol*. 10, 61—68.

Singer, A. R. E., Hodkin, D. J., Sutcliffe, P. W., Mardon, P. G. (1985), *Metals Technol*. 10, 105—110.

Stephan, H., Fischhof, J. K. (1976), in: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Vol. 9: Hausner. H. H.. Taubenhlat. P. W. (Eds.). Princeton. NJ: *Metal Powder Industries Federation*. p. 183.

Sundaresan, R., Froes, F. H. (1987), *J. Metals* 39 (8). 22—27.

Thümmler, F., Thomma, W. (1967), *Metall. Rev.* 12 (115). 69

Wang, F. F. Y. (1982), in: *Advances in Powder Technology*: Chin. G. Y. (Ed.). Metals Park. OH: American Society for Metals. pp. 39—51.

Welsch, G., Walter, J. L. (1990), in: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*. 2nd supplementary Vol.: Cahn, R. W. (Ed.), Oxford: Pergamon Press. pp. 1007—1012.

Wilkinson, D. S., Ashby, M. F. (1975), *Acta Metall.* 23, 1277—1285.

Williams, B. (1987), *Metal Powder Rep.* 42, 712—716.

Willis, F. W., Klugston, E. J. (1959), *J. Electrochem. Soc.* 106, 362—366.

## 一般阅读资料

Powder Metallurgy, General

Arunachalam, V. S., Roman, O. V. (Eds.) (1989), *Powder Metallurgy-Recent Advances*. New Delhi: Oxford & IBH Publishing Co.. Bombay and Calcutta.

ASM (1984), *Metals Handbook: Powder Metallurgy*, Vol. 7. 9th ed. Metals Park. OH: American Society for Metals.

German, R. M. (1984), *Powder Metallurgy Science*. Princeton. NJ: Metal Powder Industries Federation.

Hirschhorn, J. S. (1969), *Introduction to Powder Metallurgy*. New York: American Powder Metallurgy Institute.

Klar, E. (Ed.) (1983), *Powder Metallurgy-Applications. Advantages and Limitations*. Metals Park. OH: American Society for Metals.

Lenel, F. V. (1980), *Powder Metallurgy Principles and Applications*. Princeton. NJ: Metal Powder Industries Federation.

### Manufacture of Powders

Beddow, J. K. (1978), *The Production of Metal Powders by Atomization*. London: Heiden.

Frankhouser, W. L., Brendley, K. N., Kieszek, M. C., Sullivan, S. T. (1985), *Gasless Combustion Synthesis of Refractory Compounds*. Park Ridge. NJ: Noyes Publications.

Jones, H. (1982), *Rapid Solidification of Metals and Alloys*, Monograph No. 8. London: The Institution of Metallurgists.

### Powder Characterization

Beddow, J. K. (1980), *Particulate Science and Technology*. New York: Chemical Publishing Company.

Fayed, M. E., Otten, L. (1984), *Handbook of Powder and Science and Technology*. New York: Van Nostrand Reinhold Co.

### Consolidation

German, R. M. (1989), *Particle Packing Characteristics*. Princeton. NJ: Metal Powder Industries Federation.

James, P. J. (Ed.) (1983), *Isostatic Pressing Technology*. London: Applied Science Publishers.

MPIF (1987). *MPIF Compendium on Metal Injection Molding*. Princeton. NJ: Metal Powder Industries Federation.

### Sintering

Ivensen, V. A. (1973), *Densification of Metal Powders During Sintering*. Studies in Soviet Sciences. New York: Consultants Bureau.

Kocar, D., Pejovnik, S., Ristic, M. M. (Ed.) (1982), *Sintering-Theory and Practice*. Materials Science Monograph No. 14. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Co.

Kuczynski, G. C. (Ed.), *Materials Science Research*. Vol. 6 (1972). Vol. 10 (1975). and Vol. 13 (1979). New York: Plenum Press.

Ristic, M. M. (Ed.) (1979), *Sintering-New Developments*. Materials Science Monograph No. 4. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Co.

Somiya, S., Moriyoshi, Y. (Eds.) (1990), *Sintering Key Papers*. New York: Elsevier Applied Science.

### Liquid Phase Sintering

Eremenko, V. N., Naidich, Y. V., Ivarienko, I. A. (1970), *Liquid Phase Sintering*. Consultants Bureau. New York.

German, R. M. (1985), *Liquid Phase Sintering*. New York: Plenum Press.

# 5 机械碾磨及机械合金化

**Carl C. Koch**

Materials Science and Engineering Department. North Carolina

State University, Raleigh, NC, U.S.A.

（甄 良 译）

## 目 录

## Hot Isostatic Pressing

Atkinson, H. V., Rickinson. B. A. (1991), *Hot Isostatic Pressing*. Bristol: Adam Hilger.

Hanes, H. D., Siefert, D. A., Watts, C. R (1979), *Hot Isostatic Pressing*. Columbus. OH: Metals and Ceramics Information Center. Battelle Press.

## Metallography

Huppmann, W. J., Dalal, K. (1986), *Metallographic Atlas of Powder Metallurgy*. Freiburg (i. Br.): Verlag Schmidt.

## Alloy Systems

Froes, F. H., Smugeresky, J. (Eds.) (1980), *Powder Metallurgy of Titanium Alloys*. Warrendale. PA: The Metallurgical Society of AIME.

Gessinger, G. H. (1984), *Powder Metallurgy of Superalloys*. Butterworths Monographs. in Materials. London: Butterworth.

## Book Series

*Materials Science Research*. New York: Plenum Press.

*Modern Developments in Powder Metallurgy*. Princeton. NJ: Metal Powder Industries Federation.

*New Perspectives in Powder Metallurgy*. Princeton. NJ: Metal Powder Industries Federation.

*Perspectives in Powder Metallurgy*. Princeton. NJ: Metal Powder Industries Federation.

*Progress in Powder Metallurgy*. Princeton. NJ: Metal Powder Industries Federation.

## 符号与缩写表

| | |
|---|---|
| $a_0$ | 点阵常数 |
| $C_A^*$ | 临界浓度 |
| $C_p$ | 比热 |
| $D$ | 扩散系数 |
| $E$ | 总应变 |
| $\Delta E_b$ | 一个球所放出的总能量 |
| $F$ | 耗散能通量 |
| $F$ | 观察到的物理量（如电阻率、体积变化、焓） |
| $k_0$ | 热传导率 |
| $P$ | 球碰撞几率 |
| $P^*$ | 归一化指数 |
| $R$ | 圆盘的半径 |
| $R_A$，$R_B$ | 原子半径 |
| $r$ | 原子半径之比 $R_A/R_B$ |
| $r$ | 容器的半径 |
| $S$ | LRO 参数 |
| $T$ | 温度 |
| $T_g$ | 非晶转变温度 |
| $t$ | 时间 |
| $t_c$ | 每一次冲击的时间间隔 |
| $t_p$ | 加工时间 |
| $V_p$ | 粉末的总体积 |
| $v_r$ | 相对速度 |
| $\rho_p$ | 粉末颗粒密度 |
| $\sigma_n$ | 正应力 |
| $\Omega$，$\omega$ | 圆盘的旋转速度和容器相对于圆盘的旋转速度 |
| DSC | 示差扫描热分析 |
| EXAFS | 扩展 X 射线吸收细组织 |
| GAR | 晶粒的长宽比 |
| INCO | 国际镍公司 |

| | |
|---|---|
| LRO | 长程有序 |
| MA | 机械合金化 |
| MG | 机械研磨 |
| MM | 机械碾磨 |
| ODS | 氧化物弥散强化 |
| PPD | 参数相图 |
| SAP | 烧结铝合金粉末 |
| SEM | 扫描电子显微术 |
| SSAR | 固态非晶化反应 |
| TD | 氧化钍弥散粒子 |
| TEM | 透射电子显微术 |
| YAG | 钇-铝柘榴石 |

·p.195·

## 5.1 引 言

John Benjamin 及其同事们于 20 世纪 60 年代后期（Benjamin，1970）首次提出用粉末的高能球磨法来合成材料。他们这一工作的目标是生产出应用于高温结构件的复杂氧化物弥散强化（ODS）合金。这一称做机械合金化的合成材料方法可以在 Ni 基超合金中生成细小、均匀弥散的氧化物粒子（$Al_2O_3$，$Y_2O_3$，$ThO_2$），这是传统的粉末冶金方法不可能做到的。此外，性质活跃的合金化组元，如 Ti，能够与基体合金粉末合并在一起，这清楚地表明球磨过程中的合金化能够发生在原子尺度上。Benjamin 及其同事们在 INCO 也探索了合成其它类材料的可能性。如固溶合金和非互溶合金系。他们指出（Benjamin，1976），机械合金化除可以合成弥散强化合金之外，还可以制备金属基复合材料、化合物、和/或一些具有特殊性能的新材料。然而，至今机械合金化（MA）还是主要用来生产氧化物弥散强化（ODS）合金。

在开始的几年里，对 MA 的基础研究也是集中在 ODS 合金上。但是，到 80 年代早期，MA 可做为非平衡加工方法的特点引起了人们的兴趣。人们对 MA 的这一特点感兴趣的部分原因是发现 MA 可用来制作非晶合金（Koch 等，1983），另一部分原因则是由于人们对金属间化合物和其它一些难于用传统方法合成的材料又感兴趣起来。在此后的几年中，召开了多次关于用 MA 合成材料的专题国际会议（“机械合金化技术制备的新材料”，1989；“固态粉末加工”，1990；“机械合金化在结构件中的应用”，1990）。在关于固态非晶化的专题会议中（“固态非晶化转变国际会议”，1988；“固态反应非晶化国际研讨会”，1990），用 MA 来实现非晶化这一题目占统治地位。

与此同时也出现了一些关于 MA 的总体综述（Benjamin 1796；Gilman 和 Benjamin，1983；Benn 等，1984；Sundaresan 和 Froes，1987；Koch，1989），及一些关于特殊主题（如非晶化）或材料（如难熔金属合金）的综述。本章将覆盖以前综述中所提到的大部分材料，但重点放在最近的工作上，特别是放在用高能球磨作为非平衡加工方法上。这种非平衡加工方法类似于快速凝固。本文将首先介绍高能球磨所用的设备及一些工艺参数，其次将介绍碾磨过程中的物理现象，介绍的深度限于我们在读书时就能很容易理解，然后将介绍几种球磨机的机械模型。还将讨论一个重要的参数——碾磨过程中粉末的温度。本章余下的部分将专门介绍和分析一些特殊材料的机械碾磨和合金化的结果。这些材料包括 ODS 合金、难于制造的合金或化合物、非互溶合金系及许多亚稳材料如非晶材料、纳米晶材料和准晶材料。

·p.196·

## 5.2 高能球磨：设备及工艺参数

材料的碾磨一直是矿石及陶瓷加工和粉末冶金工业的一个重要组成部分。碾磨的目的是减小粒子尺寸、改变粒子形状及实现粒子的混合。用于这些目的的典型球磨机为滚

筒式球磨机（小容量的为罐式球磨机)。滚筒式球磨机的容器为圆柱型，沿其中心轴旋转，容器内的球冲击其中的粉末装料。球在容器内形成一系列平行的层，并沿内表面滚动，然后它们自由落下冲击下面的粉末和球。滚筒式球磨机的示意图见图 5-1。

在本世纪初期就已研制出许多精巧的碾磨设备。而第一台应用于工业生产的高能碾磨机是 A. Szigvari 在 1922 年才发明的。它在工业上用来在橡胶硫化过程中快速制备出细小弥散的硫粒子。这种碾磨机称作碾磨器，其示意图见图 5-2。这种碾磨机的垂直转轴有许多水平杆，由此组成一个搅拌器，搅拌器转动时的搅拌作用使球之间产生碾磨，使球与粉末之间产生相对运动。因此，在碾磨器中，球与粉末之间的表面接触程度高于滚筒式球磨机。在这几类碾磨机中，施加到碾磨介质上的动能取决于滚筒式球磨机滚筒或碾磨器竖直转轴的转动速度。滚筒式碾磨机在转动时，若滚筒速度高于某一临界值，则所产生的离心力会把球“钉”在筒壁上。如果滚筒式球磨机的直径足够大（数量级为米)，且其转动速度仅低于这一临界速度时，也可将它看作高能球磨机。在大规模生产工业合金时，大的滚筒式球磨机已大部分取代了碾磨器。

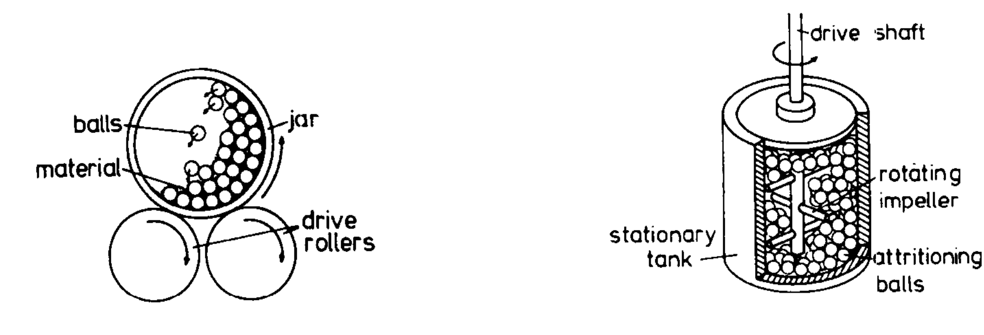



图 5-1 滚筒式球磨机横截面示意图

图 5-2 碾磨器示意图

振动管式碾磨机是另一类用来生产更小尺寸粉末的设备。在这种碾磨机中，球与粉末粒子的运动很复杂。圆筒型的容器是振动的，而且施加到粉末上的力是碾磨速率、容器的振动频率及碾磨介质质量的函数。高振动频率和低振幅可产生高能碾磨力。Kuhn 等人的综述（1985）详细介绍了滚筒式球磨机、碾磨器和振动碾磨机的结构及运转情况。

·p.197·

还有几种用于实验室研究规模的高能碾磨机。SPEX 8000 振动碾磨机已被广泛地用于加工小批量粉末（$\approx$10cc)，在美国更是如此。这种高能球磨机以大约 1200rpm 的旋转速率，在三个相互垂直的方向上搅动球及粉末。它与碾磨器和振动管式球磨机相比具有更高的能效。SPEX 碾磨机可以比典型的碾磨器或振动管式碾磨机快 10 倍地完成同一反应。行星式球磨机也用作小规模科研用。欧洲的科研工作者特别喜欢使用它（见图 5-8下面)。适用于工业生产的 Fritsch，Pulverisett 5（Hellstern 和 Schultz，1986）及其改进的型号（Gaffet，1990）已在工业上得到应用。许多研究工作者都研制出了自用的高能球磨设备，例如，Bakker 及其同事们所用的设备为一个大钢球（6 cm）放在一个由一振动支架支撑的钢瓶上（直径为 6.5cm)，钢瓶的底部用碳化钨硬质合金制成（Weeber 等，1987)。

球磨介质的能量取决于特殊碾磨机的内部结构、驱动碾磨容器的动力、球的成分、

尺寸及尺寸分布。因为球的动能是球质量和速度的函数，所以密度大的材料（钢或碳化钨）要比陶瓷好，而且对某一给定碾磨机而言，球的尺寸及尺寸分布还要进行优化。容器内球装得过多时，会减小运动的平均自由程，然而装得过少又会降低球与球之间的碰撞频率。根据经验，球的质量与粉末质量之比为 5:10 时效率最高。

碾磨机及粉末的温度是一个重要的过程参数。粉末温度的升高是碾磨介质动能传递的结果。粉末的温度对碾磨过程中粉末之间的反应或转变很重要。然而目前仍不能精确确定粉末表面可能达到的温度。许多实验结果及模型计算值表明，在大多数情况下，温度的上升值大致为 100—200℃。这些试验结果当然不是直接测得的。在下一节中将较详细地讨论粉末温升这一问题。

碾磨细粉末时的一个严重问题是碾磨介质或大气对粉末存在严重污染的可能性。如果使用钢球和钢制容器，则铁污染就成为一个问题。对 SPEX 振动碾磨机等高能碾磨机而言，污染情况会更加严重。污染的程度取决于被碾磨粉末的机械性质及其与碾磨介质的化学亲合力。难熔金属合金在高能振动碾磨机中碾磨时，延长碾磨时间会导致大于 10 at%的铁污染。为了减小此类污染，可以选用较低能量的碾磨机，如振动管式碾磨机；或选用惰性更大的碾磨介质，如碳化钨硬质合金。在极端情况下，碾磨球和容器可选用成分与被加工的粉末相似或相同的材料。

大气是粉末的另一种可能污染源。如果碾磨在空气中进行，则会发生严重的氧污染。在某些情况下，也会发生氮污染。对 Al，Ti，Zr 等活泼金属，当然最易被氧污染。在纯氩气中用 SPEX 碾磨机碾磨 3h 后，Al 粉中的氧浓度将增加 3 倍（Gilman 和 Nix，1981），$Ni_3Al$ 粉末在碾磨 6h 后氧浓度增加 2 倍（Jang 和 Koch，1988）。碾磨活泼金属如 Ti 和 Zr 基合金粉末时，氧浓度达到约 10at%并非意外。尽管通常情况下大气污染都是氧引起的，但在某些特殊情况下要考虑到氮的污染。Fu 等人（1990）近期的研究结果表明，氮气与碾磨容器内的铁、铒粉末的混合物发生反应，形成 ErN 相。有人认为钢制容器在碾磨过程中不能保证密封性，漏进的氮气分子在铁的催化作用下分解，然后与粉末反应形成氮化物。

·p.198·

在惰性气氛或在真空中碾磨可以减轻或消除空气污染。一种方法是把球/粉末装料装进一充满惰性气体（氩）的手套箱中，并用“O”型密封圈密封。这种方法能有效进行的前提是在碾磨过程中能保持密封。一种更有把握的方法是把碾磨机密封在充满惰性气体的手套箱里，当然这种方法只适用于小型碾磨机。人们发现，使用低能碾磨机时通常污染较小，这可能是由于在低能碾磨机中粉末的温度较低和/或容器的密封性保持的较好。尽管大多数试验工作者都把注意力集中在减小碾磨过程中的污染上，碾磨后对粉末的处理其实同样重要。在许多情况下，被碾磨粒子的最后尺寸只有几个微米，这为大气对活泼合金的污染提供了很大的粉末表面积。

尽管机械碾磨/合金化被定义为干碾磨过程，某些塑性特别好的金属如铝（Benjamin 和 Volin，1974；Benjamin 和 Bomford，1977；Gilman 和 Nix，1979）和锡（White 和 Nix，1979）在碾磨时，需加入表面活化剂作为一种过程控制剂，以使冷焊和断裂间达到一种适当的平衡。过程控制剂一般为有机化合物如 Nopcowax-22DSP [Diamond Shamrock CO. 对 $C_2H_2-2$（$C_{18}H_{36}ON$）的商业命名]，它们可减少过多的冷焊，从而使塑性非常好的合

金系能够进行机械合金化。经短时间碾磨后（< 1h），表面活化剂经常消失，但延性合金的机械合金化仍能进行。Ovecoglu 和 Nix（1986）用示差扫描热分析方法测定了 Nopcowax-22DSP 的熔点，他们发现，碾磨 25 分钟后，表面活化剂的熔化峰消失了。人们认为表面活化剂结合到金属粉末中去了或是挥发成了气相。因此，表面活化剂可成为金属粉末的一个严重污染源。

## 5.3 机械碾磨和机械合金化的力学/物理学

球-粉末-球之间的碰撞是机械碾磨或合金化时发生的中心事件。在碾磨过程中，粉末被挤在相互碰撞的球之间，并因此经受塑性变形或/和断裂过程，粉末所经历的这样一些过程决定了粉末的最后组织形态。这些过程的性质取决于粉末组分的机械性质、它们之间的相平衡及碾磨过程中的应力状态。为讨论问题方便，可把粉末组分分成（a）延性/延性；（b）延性/脆性；（c）脆性/脆性系统。

### 5.3.1 延性/延性组分

·p.199·

Benjamin 和 Volin（1974）首先对延性组分（和延性/脆性组分）的机械合金化进行了唯象学上的描述。他们根据冷焊与断裂之间的竞争来讨论延性组分的合金化，并根据在不同碾磨阶段粉末的光学显微组织观察结果，把机械合金化过程分为 5 个阶段。第一阶段，球碰撞产生的微锻造过程使延性粉末变成片状或碎块，使较脆的组分变成更细的粒子。图 5-3 示出了粉末混合时球-粉末-球碰撞过程的示意图。第一阶段之后发生广泛的冷焊过程，片状的延性组分被焊合在一起形成层状的复合组织，碾磨较长时间后，复

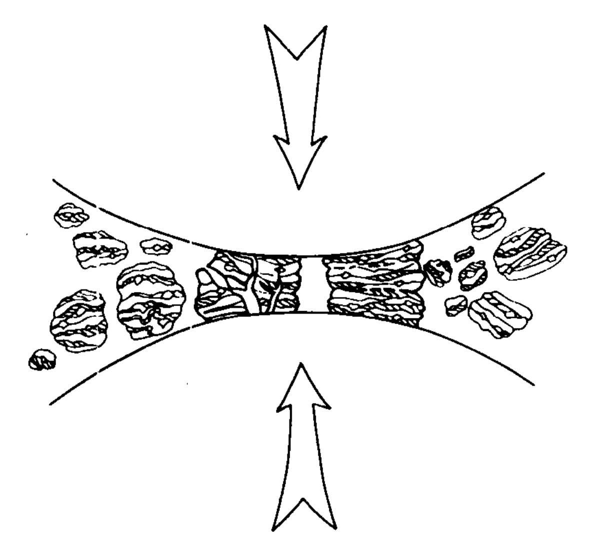


图 5-3 在机械合金化过程中粉末混合时的球-粉末碰撞过程

合粉末粒子进一步细化，层间距减小，且呈卷曲状。在这一阶段开始合金化。合金化是在诸因素的帮助下进行的，如由碾磨所导致的加热效应、塑性变形产生点阵缺陷所形成的易扩散路径层状组织更细和更弯曲所引起的扩散距离缩短，这是第三阶段。随碾磨过程的继续进行，层间距终于小得在光学显微镜下无法分辨，这是第四阶段。继续碾磨

时，完全互溶的组分在原子尺度上混合，即形成了真正的合金，这是第五阶段。Benjamin（1976）的试验结果表明，机械合金化制备的 NiCr 合金的磁性行为与铸锭方法制备的相同成分 NiCr 合金的磁性行为相同，这说明 NiCr 合金的机械合金化是真正发生在原子尺度上的。

### 5.3.2 延性/脆性组分

研究工作者们（Benjamin，1970；Benjamin 和 Volin，1974；Benjamin，1976）也唯象地描述了延性/脆性系合金机械合金化过程中的显微组织变化。在碾磨过程中硬脆的粉末被粉碎，碎块集中在与延性粉末的交界处。继续碾磨时，延性粉末之间的焊接体越来越近并最终混合。如果脆性相与 ODS 合金中的惰性氧化物一样与延性基体不相溶，则会导致脆性相的细小弥散分布。然而，脆性金属间化合物也可进入到延性基体中，例如机械合金化制备的 Ni 基 ODS 超合金。脆性的金属间化合物在碾磨过程中被粉碎并与 Ni 基体发生明显的合金化，从而在机械合金化过程结束后，用光学显微镜观察不到脆性相粒子。

锆（延性）与 $NiZr_2$（脆性）粉末混合形成非晶 Ni-24at% Zr 合金（Lee 和 Koch，1988），这是延/脆组分机械碾磨形成均匀合金的另一个例子。Schultz 等（1988）没有发现通过球磨可把脆性的非晶硼粒子结合到 Fe，FeSi 或 FeZr 粉末中去。在所有情况下，硼粒子都弥散分布在金属基体中。在低于非晶 FeZr 合金的晶化温度退火时，在 Fe-Zr-B 中，B 的确可与基体发生合金化。在机械合金化时，脆性的 Si 的确可与 Fe 形成合金。这些观察结果或许反映出了组元互溶性之间的差异。例如，B 在 Fe 中的固溶度很小，而 Si 在 Fe 中的固溶度较大，类似地，$Al_2O_3$，$Y_2O_3$，$ThO_2$ 等稳定的氧化物粒子基本上与 ODS 合金的基体金属不相容，通过机械合金化，它们能够与基体结合到一起。

·p.200·

因此，在碾磨过程中，延/脆组分的合金化不仅需要把脆性相粉碎以形成短程扩散，而且要求脆性组分在延性基体中有一定的固溶度。固溶度的大小可见稳定或亚稳相图。

### 5.3.3 脆性/脆性组分

人们可能会认为脆/脆组分粉末系不可能发生机械合金化，碾磨只不过是使脆性组分粉末的尺寸减小到所谓的粉碎极限。为了下一步的加工，脆性矿石粉末要通过研磨来减小尺寸。在研磨时粉末粒子会达到一极限尺寸，此后再继续研磨，粒子也不会再破碎，这一极限尺寸就是上述的粉碎极限（Harris，1967）。有人认为这一极限的存在是由于极小的粉末在研磨时产生塑性变形而不是破碎，以及细小粒子之间聚合力的增大导致粉末粒子聚集或粉末表面层发生相变。

但是，实验结果表明，某些名义脆性组分在碾磨时，会形成均匀的合金。在这方面研究过的脆/脆合金系有 Si/Ge（形成固溶体）（Davis 和 Koch，1987）、Mn/Bi（形成MnBi 金属间化合物）（Davis 等，1988）及 $NiZr_2/Ni_{11}Zr_9$（形成非晶合金）（Lee 等，1988a）几种金属间化合物的混合物。Davis 和 Koch（1987）在碾磨纯 Si 和纯 Ge 组分时，观察到了 Si-Ge 固溶体的形成，而 Si 和 Ge 在室温下都是名义脆性相。固溶体的形成是通过精确测量 Si 和 Ge 的点阵常数随碾磨时间的变化而测定的。随碾磨时间的延长，Si 和 Ge 的

点阵常数彼此靠拢并最终合并成一个数值（见图5-4）。这一数值与传统冶金方法制备的相同成分（Si-28at%Ge）固溶体的点阵常数相同。因此，脆性组分在一起碾磨时，有可能发生原子尺度上的合金化。

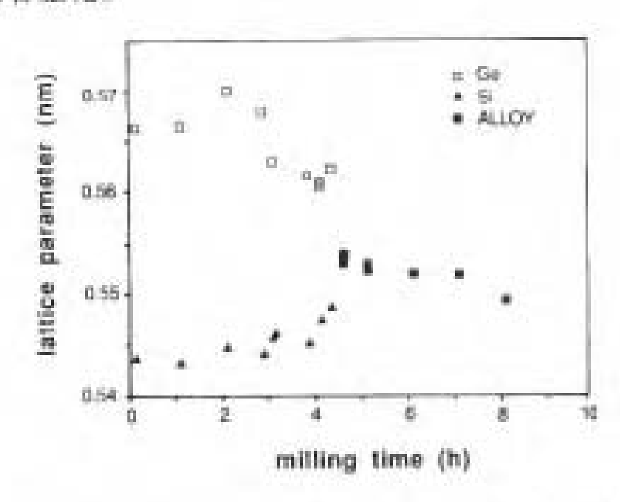



图5-4 成分为Ge-72at.%Si的Si和Ge粉末点阵常数与碾磨时间之间的关系

·p.201·

至今仍未完全搞清脆性组分的机械合金化机制。在碾磨过程中脆/脆组分的显微组织变化与延/延组分的层状形貌明显不同。Ge和Si粉末在SPEX碾磨机上碾磨2h后，出现晶粒状形貌，见图5-5。在图中较硬的Si粒子看起来好像是埋在较软的Ge中。

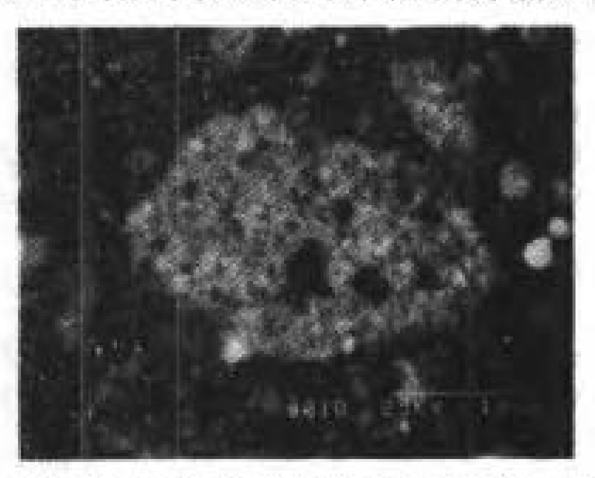


图5-5 Ge（暗）和Si（亮）粉末在SPEX碾磨机上碾磨2h后的SEM照片

同时也注意到在由液氮冷却的容器内碾磨时，可以抑制Si-Ge系的机械合金化。很显然，在这一脆/脆系统中，热激活-扩散是机械合金化的一个重要条件。与观察到的这一现象相反，在低于室温时，延/延和延/脆粉末的机械合金化［如延/延系的Ni-Ti合金在-40℃（Schwarz等，1985）］及延/脆系的Nb-Ge合金在-15℃（Koch和Kim，1985）也可实现。这些差别反映出了与延/延系中层状组织相比脆/脆系的扩散距离较长，和/或延/延系中剧烈的塑性变形提供了更多的扩散路径。

尽管对脆/脆系的机械合金化机理还没有完全搞清，但很明显，某些组分之间能够发生材料的传输。塑性变形是对脆性组分机械合金化时的材料传输有贡献的可能机制之

一。在脆性组分中能够发生塑性变形归因于（a）局部温度升高；（b）无缺陷区的微变形；（c）表面变形和/或（d）碾磨过程中粉末内部的水静应力状态。摩擦磨损也是可能的机制之一，这一点后面还要详细讨论。在碾磨过程中脆性粉末聚集物中发生的物质传输可能与前面提及的“粉碎极限”的控制条件相关。当多元脆性粉末达到粉碎极限时，此时的条件可能会对冷焊或能够导致机械合金化的其它材料传输机制有利。

### 5.3.4 SPEX 振动碾磨机机械合金化动力学的模型化

McDermott（1983）和 Davis 等（1988）研究了 SPEX 振动碾磨机的结构力学。他们考虑了以下几个与 SPEX 碾磨机机械合金化动力学有关的问题。碾磨介质（球）的速度能达到多少？在一次冲击过程中有多少能量传递给了环境（粉末）？多少能量作为热传递给了粉末？为了帮助回答这些问题，对运转过程中的 SPEX 碾磨机的内部情况进行了计算机模拟，使我们得以了解与机械合金化有关的碰撞过程。

·p.202·

这一模型由碾磨瓶的运动简化模型和根据经典力学及解析几何学推理出的球的运动模型组成。用高精确度的频闪观测器把碾磨瓶的表观速度放慢后，可用录像磁带记录下碾磨瓶的运动情况，然后用“运动分析”计算机转译系统来分析录像带，由此把碾磨瓶的近似运动转换成以适当的长度校准时间常数为基准的数字坐标位移和速度。碾磨瓶内球的运动和速度由这一程序连续监控。球的运动情况可通过观察透明有机玻璃瓶内球的运动来研究。如果任何两球处于它们运动轨迹直径的范围内，或任何一个球处于碾磨瓶内表面的半径范围之内，则记录下一次冲击。记录的内容还包括球的冲击耗散能及球的平均自由程，根据碰撞几何学、钢瓶震动及重力效应，球的方向和速度要进行调整。根据由单独试验所得到的不锈钢粉末涂层球的复位情况，对几何数据和动能数据也要进行调整。

表 5-1 给出了球的装载量不同时碾磨 0.5 和 1 秒时间内的撞击次数。可见，大多数撞击发生在碰撞耗散能为 $1\times10^4$—$10^5$erg（$10^3$—$10^2$J）的范围内。

**表 5-1 不同装球量及不同动能数值下的碰撞次数**

| 所用球的数量（每个 2g） | 冲击动能（J） | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $10^{-7}$ 至 $10^{-4}$ | $10^{-4}$ 至 $10^{-3}$ | $10^{-3}$ 至 $10^{-2}$ | $10^{-2}$ 至 $10^{-1}$ | $10^{-1}$ 至 1.0 |
| | | | 碾磨 0.50s | | |
| 5 | 0 | 43 | 297 | 3 | 0 |
| 10 | 0 | 78 | 505 | 13 | 1 |
| 15 | 4 | 124 | 928 | 24 | 0 |
| | | | 碾磨 1.00s | | |
| 5 | 0 | 78 | 612 | 3 | 0 |
| 10 | 0 | 148 | 1201 | 13 | 2 |
| 15 | 4 | 229 | 1873 | 24 | 0 |

这一信息可用来估算由球的动能所引起粉末温度的升高。Schwarz 和 Koch（1986）给出了挤在两个碰撞球之间的粉末由于局部剪切所引起温度升高的表达式：

$$\Delta T = \frac{F}{2}\left(\frac{\Delta t}{\pi k_0 \rho_P C_P}\right)^{1/2} \tag{5-1}$$

其中，$F=\sigma_n v_r$ 为耗散能通量，$\sigma_n$ 为正面碰撞所产生的正应力，$v_r$ 为碰撞前球的相对速度；$\Delta t$ 为应力状态寿命；$\rho_p$ 为粉末颗粒密度；$C_p$ 为粉末的比热。引入适当的常数，可计算出当 $v_r=2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $v_r=18.7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时 Ge 粉末（Davis 和 Koch，1987；Davis 等，1988）的温升分别为 $\Delta T=10\text{K}$ 和 $\Delta T=95\text{K}$。$v_r=18.7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 是计算机所能确定的最大值。在进一步讨论由球的动能引起粉末温度升高这一问题时，还会同时介绍其它几种球磨过程的模型。

·p.203·

Courtney 和 Maurice（1990）建立起了一个延性粉末机械合金化模型，并已把这一模型应用到 SPEX 振动碾磨机和碾磨器上。他们研究一个由许多单个粉末粒子组成的多孔粉末柱体在两个平面之间的压实行为。将球的两个表面假设成是平的，是因为粉末柱体的半径远小于球表面的半径。这一模型的几何结构示于图 5-6。根据这一模型，作者提出了机械合金化时间的表达式。这一加工时间 $t_p$ 由下式给出：

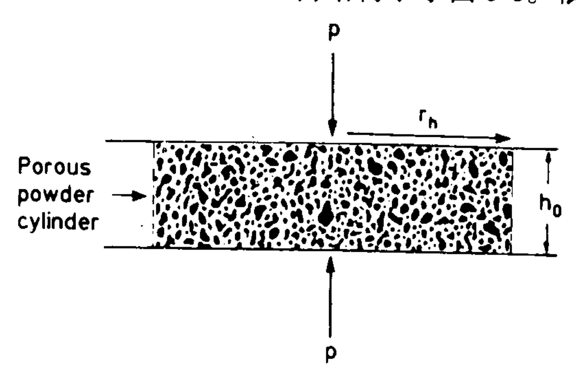



图 5-6　Courtney 和 Maurice（1990）提出的粉末多孔柱状压实体模型示意图

$$t_p=\frac{V_p E t_c}{\epsilon\pi r_n^2 h_0} \tag{5-2}$$

其中，$V_p$ 为粉末总体积，$E$ 为合金化所需的总应变，$t_c$ 为碰撞之间的时间间隔（它由碾磨机的“单胞”所决定）。在 SPEX 碾磨机中，单胞的定义为碾磨机的体积除以其中球的数量。在碾磨器中，单胞的定义是归属于每一球的体积，例如，在装填密度为 0.5 时，单胞大约等于一个球体积的 2 倍。作者介绍了如何估算 $t_p$ 表达式中的各个参数，然后计算了用 SPEX 碾磨机和碾磨器机械合金化时所预计的碾磨时间，结果示于表 5-2。定性地看，这些结果与碾磨器比 SPEX 碾磨机需较长碾磨时间这一实验事实相符。然而，计算所得碾磨时间的数值却小于实验结果值，这是由于形成稳态粒子分布的过渡时间没有包括在内，而且更重要的是只考虑了“正面”碰撞。Courtney 和 Maurice（1990）介绍了在模型中如何把碰撞角度考虑在内，最简单的方法是考虑球以小于 $\theta$ 的角度撞击平面的几率。正面碰撞对应的撞击角为 0°。这种几率可表达为 $P(\leqslant\theta)=1-\cos\theta$。并可画成图 5-7 中曲线“a”。这代表了一种随机分布。曲线“b”代表一种偏向掠射角的分布。曲线“c”代表装有少数几个球的 SPEX 碾磨机中所预期的分布，而曲线“d”是根据 McDermott（1988）和 Davis 等（1988）针对装有 15 个球的 SPEX 碾磨机所提出的模型而得到的。随着碾磨机中装球量的增加，直接碰撞的相对次数下降。如果考虑冲击角的分布，则会降低球的平均速度，也即球的动能，因此会增加表 5-2 中所列的加工时间。

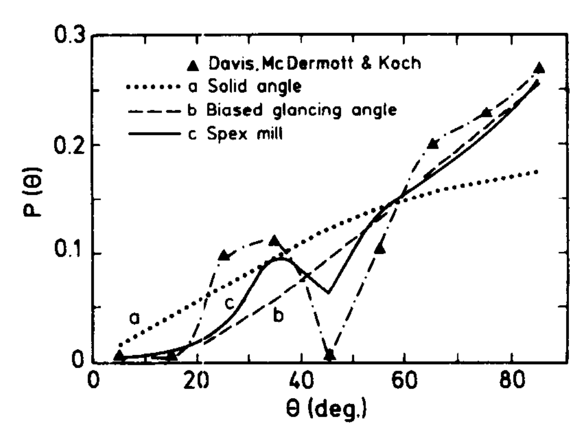



图 5-7　撞击角分布函数（Courtney 和 Maurice，1990）。三角形代表装有大量球的 SPEX 碾磨机中观察到/模拟的撞击角分布（Davis 等，1988）。曲线（a）代表一种随机（立体角）分布；曲线（b）代表一种偏向掠射角的分布；曲线（c）代表在装球量较少的 SPEX 碾磨机中所预期的一种分布曲线。曲线（$d$ = ▲）对应于装球量大时 SPEX 碾磨机中的分布

**表 5-2　机械合金化设备的预计碾磨时间**（Courtney 和 Maurice，1990）

| 装置 | 材料 | 时间 (min)[a] | 时间 (min)[b] |
|---|---|---|---|
| 碾磨器 | Al | 120—210 | 500—830 |
| (球半径 = | Cu | 38—64 | 120—210 |
| = 2.4 × $10^{-3}$m) | Fe | 44—73 | 150—250 |
| SPEX 碾磨机 | Al | 2.4—4.0 | 8.1—14.0 |
| (球半径 = | Cu | 0.7—1.1 | 2.4—4.0 |
| = 2.4 × $10^{-3}$m) | Fe | 0.8—1.3 | 2.7—4.6 |
| SPEX 碾磨机 | Al | 1.8—3.1 | 6.7—11.0 |
| (球半径 = | Cu | 0.3—0.5 | 1.8—3.1 |
| = 6.4 × $10^{-3}$m) | Fe | 0.4—0.7 | 2.1—3.6 |

[a] 球/粉末比值 = 10；[b] 球/粉末比值 = 3。

·p.204·

### 5.3.5　行星式球磨机机械合金化力学的模型化

图 5-8 给出了一行星式球磨机的示意图。这种碾磨机的力学特性由圆盘的旋转速度 $\Omega$、容器相对于圆盘的旋转速度 $\omega$、球的质量 $m$、尺寸及数量、圆盘的半径 $R$ 和容器的半径 $r$ 所决定。Martin 和 Gaffet（1990）的试验结果表明，根据 $\omega/\Omega$ 和 $r/R$ 相对值的不同，可以得到两种极端状态　1）球在容器的内表面滚动，或 2）球逃脱并撞击与之相对的内表面。在这两种情况下，单位面积转变的能量以 $m\Omega^2$ 度量，发生碰撞的频率以 $\omega$ 度量。因此传递给粉末的能量可表示为 $P \propto ml^2\Omega^2\omega$，其中 $l^2$ 是特征面积，在滚动和撞击两种状态下其值分别为 $R^2$ 或 $rR$。

Gaffet（1990）设计出了一种试验用行星式球磨机，这种球磨机的 $\Omega$ 和 $\omega$ 可以独立改变。他同时还加入一加热器，使容器的温度可加热到 200℃。他使用 5 个球来碾磨

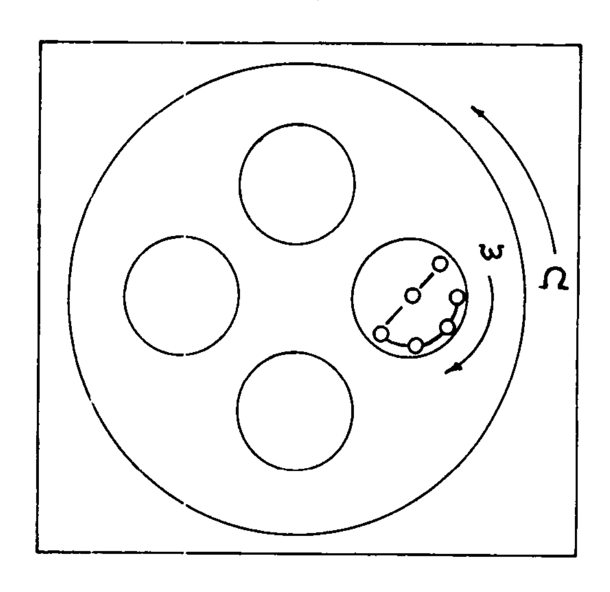



图 5-8　行星式球磨机示意图。$\Omega$ 和 $\omega$ 分别是球磨圆盘和容器的角速度

$Ni_{10}Zr_7$ 金属间化合物，碾磨时间等于以前工作所指出的得到稳态组织所需的时间（约 40 小时）。然后独立地改变参数 $\Omega$ 和 $\omega$ 得到如图 5-9 所示的"参数相图"(PPD)。最终的

·p.205·

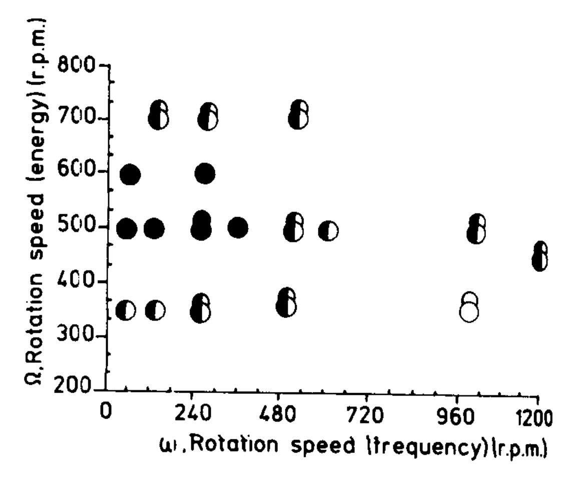



图 5-9　$Ni_{10}Zr_7$（小圈）的球磨参数相图（Gaffet，1990）。实心圆圈代表均匀非晶端产物的组织；半空心圆圈代表非晶和晶体组织的混合物；空心圆圈代表晶体组织

碾磨组织取决于 $\Omega$ 和 $\omega$ 值。在 $\Omega$-$\omega$ 图中可划出一非晶区域。能量（$\Omega$）较低时形成部分非晶相；能量中等时形成完全非晶；能量再高时，则形成晶体和非晶的混合物。在后面将讨论这些结果。如果碾磨球的重量减少 $\alpha$，$\Omega$ 则下降 $\alpha^{1/2}\Omega$，因此，PPD 相图的边界将移动。碾磨机的温度在 30—200℃的范围内改变时不会引起 $Ni_{10}Zr_7$ 合金 PPD 相图的变化。

Burgio 等（1990）也给出了行星式球磨机中能量转换的模型。他们推导出了行星式球磨机碾磨瓶中球的速度和加速度的动力学公式，还给出了球在一系列碰撞中所释放总能量的表达式 $\Delta E_b$。$P^*$ 的定义为归一化后的能量输入，它是球释放的能量（$\Delta E_b$）、圆盘和碾磨瓶的角速度及尺寸、粉末的重量及碾磨时间的函数。平均成分为 $Fe_2Zr$ 的 Fe 和 Zr 粉末在碾磨时的 $\Delta E_b$-$P^*$ 关系曲线示于图 5-10。

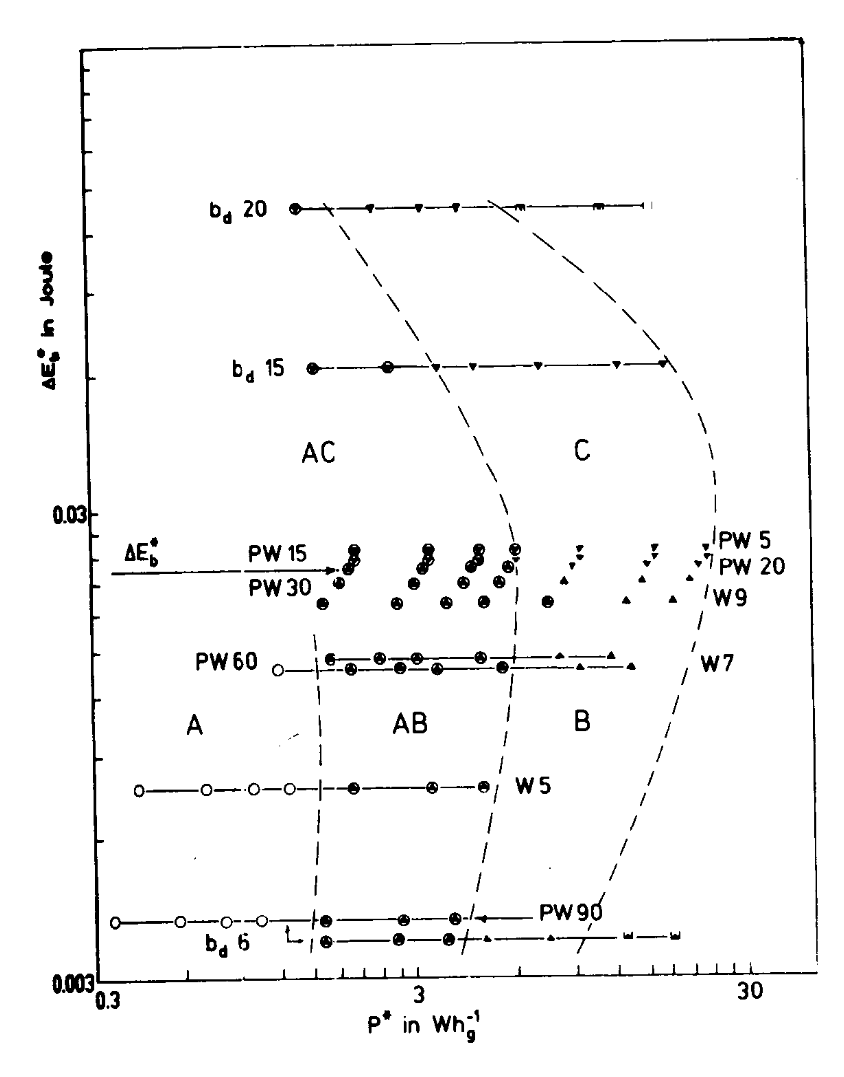



图 5-10　行星式球磨机中能量 $\Delta E_b^*$ 和输入能 $P^*$ 的关系图。图中标出的区域代表（A）仅观察到 X 射线衍射峰宽化；（B）形成非晶相；（C）形成非晶加中间化合物相。所用 Fe 和 Zr 粉末的成分配比为 $Fe_2Zr$（Burgio 等，1991）

·p.206·

最终产品的情况取决于碾磨条件，而且能输入与所观察到的组织之间的关系是很明显的。$\Delta E_b{}^*$-$P^*$ 图把所观察到的组织分为如下几个区域：1）只观察到 X 射线衍射峰宽化；2）只观察到非晶相；3）观察到晶态 $Fe_2Zr$ 化合物；或 4）发现反混合现象。在这一模型中没有考虑粉末的温度。这一模型假设能量的传递来自于球与球、球与容器内壁及球与粉末的碰撞，而我们所感兴趣的只是球施加到粉末的能量，它只占总计算能的一部分。作者承认他们模型的这一局限性，但发现由这一模型得出的参数对区分不同碾磨条件下粉末的组织很有用。

### 5.3.6　碾磨过程中的温度效应

粉末在碾磨过程中所能达到的温度是一个非常重要的参数，因为它可以控制粉末的最后组织。在室温下碾磨时，碾磨机或粉末一般会从碾磨机马达、碾磨机轴承等的摩擦及碾磨介质的动能中吸收热量。许多研究工作者都测量了碾磨机和粉末的宏观温度。

Davis（1987）和 McDermott（1988）用热电耦测量了 SPEX 碾磨机碾磨瓶外壁的温度随碾磨时间的变化情况。开始时，温度随碾磨时间的增加而升高，碾磨大约 1h 后，达到平衡值，即饱和状态。饱和值是碾磨瓶内所装球数量的函数。碾磨机中不装球时，碾磨瓶所能达到的平衡值为 40—42℃，McDermott 观察到的最大温升约为 50℃（装 13 个球）。因此，在 SPEX 碾磨机中，大部分热量来自于马达和轴承。通过强制空气对流，即使用电风扇，可以显著地降低碾磨机的宏观温度，使得在球的动能最大的情况下饱和温度也可保持在 35—40℃。因此，碾磨瓶的宏观温度由碾磨机的设计结构和碾磨介质的动能所决定。在 SPEX 碾磨机中，大约 2/3 的温升来自于马达、轴承等，而不是来自于球的动能。

Kimura 和 Kimura（1990）在高速碾磨器中观察到了最大的宏观温升。在 450rpm 的最快速度下，最高的稳态温度为 172℃。Kuhn 等（1985）在一振动碾磨机中也观察到了高达 120℃的宏观温升。

然而，在 Invicta 振动碾磨机（BX920/2 型，Grantham Electrical Engineering Co）中则几乎观察不到温升。因此，宏观加热现象，即可用热电耦或其它测温元件测量到的热量，强烈地取决于碾磨装置。对最常用的碾磨机而言，在室温条件下，最高的工作温度是适中的，一般小于 100℃。当然，也可以对碾磨机加以冷却。碾磨器在运转时一般用水来冷却碾磨容器。许多研究工作者则用液氮来冷却试验用碾磨机（例如 Davis 和 Koch，1987；Schwarz 等，1985；Koch 和 Kim，1985）。

·p.207·

但是，在碾磨过程中粉末表面的温度可能要比所测量到的宏观温度高很多，即“微观加热现象”可能要大。有人认为在碾磨过程中粉末的剧烈塑性变形，甚至可能会引起熔化（Ermakov 等，1981）。在粉末的冲击波固结过程中曾观察到明显的粉末表面熔化现象（Cline 和 Hopper，1977）。但要注意，在典型的冲击波试验中，飞行物的速度为 500—1000$m \cdot s^{-1}$，而在典型球磨机中，球的速度只有 1—20$m \cdot s^{-1}$。

由于碾磨过程的微观及动态性质，测量粉末在碾磨过程中的瞬时温度很困难。人们采用两种不同的方法来估测碾磨粉末可能达到的温度。一种方法是通过适当的模型来计算，另一种则是根据最终产品的组织/微观组织来推断。Schwarz 和 Koch（1986）提出的在 SPEX 振动碾磨机中 $\Delta T$ 的大致计算方法已在 5.3.4 节进行了介绍。以 Ge 为例，用这种计算方法预测的温升小于 100℃。另一种计算方法是考虑由于滑动摩擦引起的微观发热现象（Carslaw 和 Jaeger，1959）。这种分析方法假设在系统中一个物体以很小的面积与其它物体接触，并以恒定的速度沿其它物体表面运动。如果假设接触面积为正方形，则微观温升由下式给出：

$$\Delta T = \frac{fwv_r}{4.24lJ(k_1 + k_2)} \tag{5-3}$$

式中，$f$ 为摩擦系数，$w$ 为正载荷，$l$ 为接触面积边长的一半，$k_1$ 和 $k_2$ 分别为组元 1 和 2 的热传导率。在组元的材料常数和球的质量已知情况下 $\Delta T \propto 1/l$。因此，$\Delta T$ 的大小取决于接触面积的大小。当接触面积最小时，如为 $l = 1$ nm，则对 Ge-Si、Si-Si 或 Ge-Ge 系而言，$\Delta T$ 数值大约在 500K 数量级。很明显，在上述模型中，$\Delta T$ 强烈地依赖于所考虑体积的大小。至今所提出的所有计算 $\Delta T$ 的模型都合理但不精确。因为如前所示，在

计算某一给定粉末系的温升时有太多未知因素应考虑在内，例如，在碰撞过程中被加热体积单元的尺寸就是一项。尽管如此，对常用碾磨机而言，由最终产品显微组织推断出的温升与上述近似计算的结果基本上相符。例如，机械合金化后的层状延性材料，在光学显微镜下呈现变形带、滑移线等（Benjamin，1976），在透射电镜下呈现高密度位错和变形带（Schlump 和 Grewe，1989）。

这些观察结果表明在碾磨过程中没有发生再结晶，因此，粉末的温度一定低于相应材料的再结晶温度。也就是说，在碾磨过的粉末中，所观察到的是冷加工组织而不是热加工组织。类似地，经过机械合金化的非晶合金，一般来说未表现出原位晶化，说明粉末的温度保持在该非晶合金的晶化温度以下。对这种一般的观察结果也存在反例。如在高能条件下，也可观察到晶态相（Schultz，1988；Kimura 和 Kimura，1990）。这种晶态相被认为是在碾磨过程中温度升高引起原位晶化的结果。近来，有人对这种解释方法提出了疑问（Trudeau 等，1990；Gaffet，1990）。在这一章的后面部分还将讨论球磨引起非晶合金晶化的问题。

·p.208·

Davis 等（1988）研究了 Fe-1.2wt%C 合金中淬火态（“新鲜”）四方马氏体的回火反应，以探索粉末在碾磨过程中所能达到的上限温度。他们用示差扫描热分析（DSC）来分析马氏体的分解过程，发现马氏体分解出 ε 碳化物和 $Fe_3C$ 的温度分别为 418K 和 575K。图 5-11 给出了未经碾磨 Fe-1.2wt%C 马氏体粉末的 DSC 分析曲线。由马氏体转变

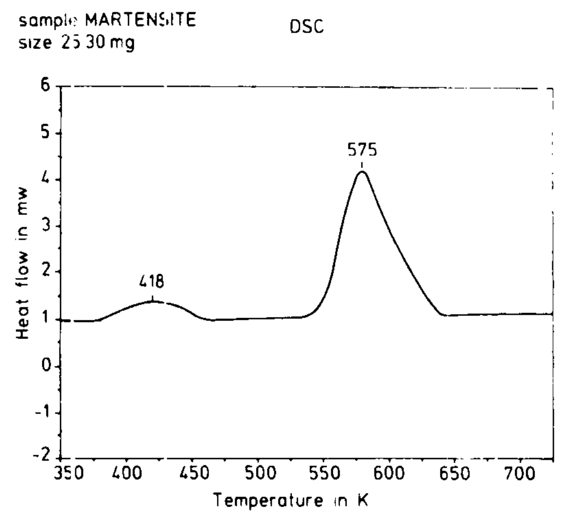



图 5-11 Fe-1.2wt%C 马氏体粉末中马氏体分解过程的 DSC 分析结果，曲线上的峰代表马氏体分解出 ε 碳化物（418K）和渗碳体（575K）

成的 $Fe_3C$ 的分数可通过单独的回火试验来确定。通过这种方法可以用 DSC 监测碾磨过程中马氏体的分解量，由此可得出在碾磨过程中粉末温度的上限。试验结果确定出的上限温度为 265—280℃。在碾磨过程中可能会引入缺陷、位错和点缺陷等，它们可以加速 $Fe_3C$ 的析出反应，从而使得这一反应能在较低温度下进行。高能球磨机的不寻常之处在于它可使名义脆性材料如 Fe-1.2wt%C 马氏体发生塑性变形，而这些脆性材料在单轴拉伸时，在弹性区即发生断裂。通过试验确定出的 Fe-1.2wt%C 马氏体在碾磨时 $\Delta T$ 的上限值与前面给出的 SPEX 碾磨机机械结构原理模型得到的 $\Delta T$ 的近似计算值（Davis 等，1988）相一致。

Davis 等（1988）对 Bi 粉末进行了碾磨试验。他们认为在碾磨过程中温度只适度升高（100—200℃）。Bi 是一种低熔点（271℃）的脆性材料。如果粉末的局部温度高于 Bi 的熔点，通过微观组织观察就可观察到光滑、玻璃状的表面形貌。在试验中未观察到这种形貌，因此可认为碾磨在 Bi 粉末中引起的温升低于 271℃。

与这些结果相反，Miller 等（1986）在冲击试验中测量的 $\Delta T$ 值则较大。他们测量了几种绝缘单晶材料受 0.5kg 载荷以不同速度冲击时发射出的红外线，其部分结果示于表 5-3。

**表 5-3 Miller 等（1986）给出的受冲击材料的最高温度**

| 材料 | 冲击速度 $(m \cdot s^{-1})$ | $T_{max}$ (℃) |
|---|---|---|
| NaCl | 18.5 | 380 |
| 高氯酸铵 | 5.5 | 400 |
| 环三亚甲基三硝胺 | 5.5 | 200 |

如果冲击的动能在试样中均匀分布，则总的 $\Delta T$ 大约仅为 0.2℃。观察到的红外线辐射结果表明，非常小的局部体积（如突起）是所观察到的加热源。

·p.209·

上述试验和计算结果都表明，使用"传统"高能球磨机如 SPEX 振动碾磨机进行机械碾磨时，粉末要被加热。然而温度的上升值不是很高，一般≤100—200℃。在讨论非晶合金晶化时将进一步考虑这个问题。

上面所有的讨论都把粉末的受热归因于碾磨介质产生的热输入，而忽略了粉末组元之间放热反应所产生的额外热量。在 5.5.2 和 5.7 节中将讨论在机械合金化过程中很高温升的产生。这种很高的温升或是归因于金属间化合物形成时大的放热效应，或是归因于金属氧化物的还原。在这些特殊情况下，温度甚至可升到粉末组元的熔化温度以上。

### 5.3.7 磨损与冲蚀过程之间的关系

滑动系统中的磨损过程与机械合金化过程中的某些现象相同，这可以帮助我们解释这两种过程的复杂机制。Rigney 等（1984）总结了滑动系中磨损过程的现象。滑动磨损过程首先是由局部接触在两个或所有组元中产生大的塑性应变。塑性变形改变粉末近表面处的显微组织，从而使之容易产生局部切变。与机械合金化过程一样，在滑动磨损过程中也可以发生材料传输，而且各组元继续变形并相互混合，形成具有纳米晶粒尺寸的非常细小的晶粒组织。Heilmann 等（1983）在用 440C 不锈钢轧辊摩擦 Cu 块时，观察到晶粒直径为 3—30nm 的碎块。在球磨过的粉末中也观察到了这种纳米晶组织，这一点以后将讨论。磨损迁移材料中的细晶组织被混进的第二相粒子稳定下来，因此这也是一个机械合金化过程。迁移物质和邻近次表层材料的相对硬度影响磨屑的表面形貌和性质。在迁移材料中经常得到疏松的磨屑。很明显，材料的亲合力在滑动磨损的几个阶段，都是一个重要的影响因素。滑动磨损与机械合金化/碾磨的共同之处还在于它们都包含反复变形，每一个粉末或磨损表面区域都可能会经受多次塑性变形。

固态粒子冲蚀也与机械合金化/碾磨存在某些共同之处。特别是单粒子冲击试验可为解释机械合金化/碾磨过程中的热效应及脆性材料的变形这两个问题提供帮助。单粒

子冲击试验中粒子的冲击速度一般比球磨过程中球的速度高一个数量级或更多（Sundararajan 和 Shewmon，1983）。尽管如此，当冲击速度约为 150m·s$^{-1}$时，不同靶材材料的 $\Delta T$ 计算值也仅在对 Cu 而言的 58K 到对 301 不锈钢而言的 210K 这样一个范围内。单粒子冲击试验也可为局部变形条件下断裂能与塑性加工之间的基本比例关系提供信息。粒子进入靶材引起横向裂纹的临界渗透深度取决于弹丸的材质及几何形状或靶材的缺陷性质（Lawn 和 Evans，1977）。这表明，体积小时可以发生塑性变形而不是断裂。因此，在碾磨脆性材料时，具有低粗糙度和锋利边缘的脆性不规则尖锐粒子可以刻入其它粒子中并引起塑性流变-冷焊而不是断裂，因此使得机械合金化能够进行。

·p.210·

## 5.4　机械合金化制备的氧化物弥散强化（ODS）合金

正如前言中所指出的，International Nickel Co. 开展机械合金化研究的驱动力是为了实现使 Ni 基超合金既具有析出强化（$\gamma$，$Ni_3Al$）材料的中温强度又具有氧化物弥散强化（ODS）Ni［氧化钍弥散（TD）强化的 Ni］的高温强度这一目标。发展弥散相合金的目的是利用弥散相阻碍位错运动从而强化基体。基体仍然是主要的载荷承受者。金属基体被强化的程度正比于弥散相阻碍位错运动的有效程度。尽管在本世纪初就生产出了含钍钨（Coolidge，1910），第一个结构用 ODS 合金是 Irmann（Irmann，1952）制备的烧结 Al 粉末 SAP。

这种在 Al 中含有 $Al_2O_3$ 片状粉末的材料，在 Al 基体的熔化温度下仍具有一定的强度。SAP 的成功导致了高熔点材料含钍镍（Ni 基体中含 $ThO_2$，Anders，1964）的发展。

人们迫切需要发展基体更复杂的 ODS 合金，例如超合金。然而，用内氧化法、表面涂层引燃，选择还原或粉末混合等技术来合成细小、均匀的氧化物弥散分布于其中的含 Al，Ti 等活泼金属的 Ni 基超合金是不可行的（Benjamin，1970）。

因此，需要使用 INCO 提出的高能球磨-机械合金化方法。这一过程包括原始粉末与弥散相粒子在一起球磨、固结和热机械加工。Jangg 等（1975）提出一种称作“反应碾磨”的类似方法，通过将添加物与粉末在一起碾磨时发生的化学反应成功地制备出了分布均匀的弥散相粒子。

弥散强化合金的优点在于它在接近其熔点温度（$\geqslant 0.9T_m$）时，仍能保持有用的强度。而其它强化机制，如应变硬化、析出硬化或固溶强化等在温度升高时很快丧失其强化作用。

ODS 合金的发展大部分集中在 Ni 基超合金和 Fe 基高温合金上。对 Al 基 ODS 合金也曾做过很多研究。最近，人们又探索了 Ti 基合金和金属间化合物等其它 ODS 材料。一些综述性文章介绍了用机械合金方法制备的特殊 ODS 合金的合成、组织及性能。这些包括 Gilman 和 Benjamin（1983）、Benn 等（1984）、Sundaresan 和 Froes（1987）的综述，

·p.211·

及 Arzt 和 Schultz 编辑的《机械合金化技术制备的新材料》及 Clauer 和 de Barbadillo（1990）编辑的《固态粉末加工》书中的一些文章。下面将依次简略介绍几种机械合金化 ODS 合金。

### 5.4.1 ODS Ni 基超合金及 Fe 基高温合金

至今，用机械合金化方法制备的商业用弥散强化 Ni 基超合金主要为 INCONEL 合金 MA754，MA 758 和 MA 6000。日本正在发展一种新型的但与 INCONEL 合金相似的机械合金化 ODS Ni 基超合金 TMO-2（Yamazaki 等，1990）。这些合金的成分示于表 5-4。

表 5-4 机械合金化制备的 Ni 基 ODS 超合金成分（wt%）

| 合金 | Ni | Cr | Co | W | Mo | Ta | Al | Ti | $Y_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| INCONEL MA 754 | Bal. | 20 | – | – | – | – | 0.3 | 0.5 | 0.6 |
| INCONEL MA 758 | Bal. | 30 | – | – | – | – | 0.3 | 0.5 | 0.6 |
| INCONEL MA 758 | Bal. | 15 | – | 4 | 2 | 2 | 4.5 | 2.5 | 1.1 |
| TMO－2 | Bal. | 6 | 9.7 | 12.4 | 2 | 4.7 | 4.2 | 0.8 | 1.1 |

INCONEL MA 754 是第一个大量生产的机械合金化 ODS 超合金（Weber，1980），它的基本成分为 Ni-20%Cr 合金，在其中起强化作用的 $Y_2O_3$ 粒子体积分数约为 1%，制备的方法是碾磨 Ni，Cr 和 $Y_2O_3$ 粉末的混合物，直至形成 $Y_2O_3$ 粒子均匀分布于其中的均匀 Ni-20Cr 合金。对机械合金化 ODS 合金而言，热挤压＋热轧是典型固结加工过程。在进行固结时，粉末要封装在钢套中。在固结之后，经常发生定向再结晶，形成拉长的、高长宽比的晶粒。由于惰性氧化物的钉轧，这种晶粒很稳定。定向再结晶后，晶粒的典型尺寸为：平行于加工方向上长 500—700μm，垂直于加工方向上长约 15μm（Stephens 和 Nix，1985）。图 5-12 示出了弥散分布的氧化物。在图中，细小且均匀分布的粒子为

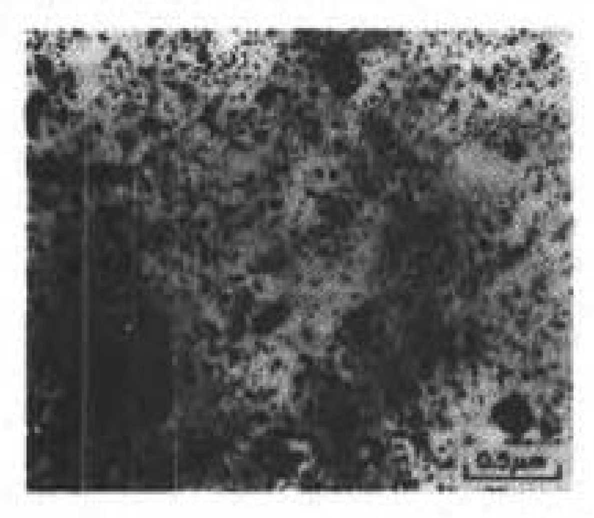



图 5-12 INCONEL MA 754 中均匀分布的细小初生弥散相、较粗大的碳氮化物和微孪晶的 TEM 照片（经 John.H.Weber.INCO Alloys International 同意）

稳定的铝酸钇，它是由添加的 $Y_2O_3$、粉末中过量的氧及用来吸收氧气的铝之间发生反应而形成的（Benjamin 等，1974）。较大的粒子为碳氮化钛。弥散相的直径一般为 14nm，其平均间距为 0.2μm。INCONEL MA 754 在 1093℃时的应力破断性能与其它合金棒材性能的对比示于图 5-13。与其它 ODS 合金一样，与传统合金相比，MA 754 的应力-破断寿命双对数曲线的斜率很小。MA 754 寿命为 100h 时的强度约为 100MPa，比其它两种 ODS 合金的强度都高，是传统材料 MAR-M 509 合金和 80 A 合金强度的几倍。MA 754 的性能可与 TD NiCr 相匹敌，而且它还具有高强度且其中的弥散相粒子无放射性，因此，它更

适于气轮机叶片等方面的应用。

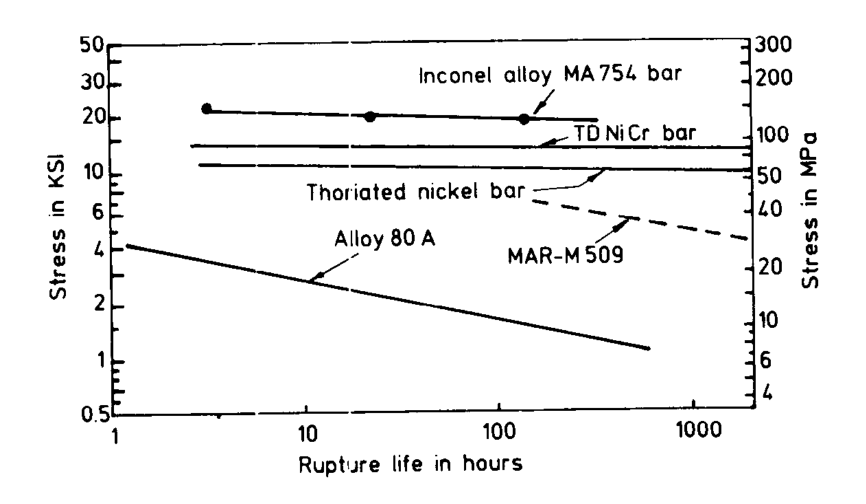



图 5-13 INCONEL MA 754 在 1093℃时的应力破断性能与其它棒状材料性能的对比（Weber，1980）

·p.212·

INCONEL MA 6000 合金把析出强化和氧化物弥散强化结合起来。析出相（γ′）形成于 Al，Ti 和 Ta 组元，使合金具有良好的中温强度；氧化物为 $Y_2O_3$，它使合金在很高温度下仍保持高强度和稳定性，合金中 γ′析出物的含量一般约为 52%。弥散相的平均直径为 30nm，平均间距为 0.1μm。与 MA 754 一样，$Y_2O_3$、氧及铝发生反应生成弥散相铝酸钇，如钇-铝柘榴石：$5Al_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$（YAG）。YAG 弥散相很稳定。在约 750℃进行应力破断试验时，YAG 粒子几乎不粗化；在 950—980℃之间，断裂寿命大于 $10^4$h 时，粒子也仅发生小的粗化。在实际应用中，YAG 粒子的这些变化不会引起合金承载能力的显著变化（Benn 等，1984）。MA 6000 与其它 MA ODS 合金及铸态和锻造态超合金的 100h 蠕变断裂强度示于图 5-14（Sundaresan 和 Froes，1987）。很明显在最高温度（>900℃）

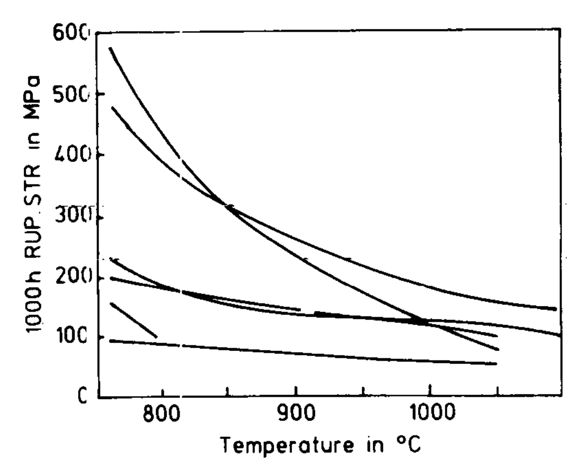



图 5-14 MA ODS 合金与铸态和锻造态超合金的 100h 蠕变断裂强度对比：（1）MA 956，（2）MA 764，（3）MA 753，（4）MA 6000，（5）MAR-M 200 和（6）$Ni_{80}Al$（Sundaresan 和 Froes，1987）。经允许摘自 JOM（formerly Journal of Metals，Vol.39，No.8，p.24.a publication of The Minerals，Metals & Materials Society，Warrendate，Pennsylvania，15086）

下，MA 6000 具有最优的断裂强度，在中等温度下，其强度与 MAR-M 200 相当。至今，MA 6000 已少量地应用于气轮机发动机叶片。Fe 基 INCOLOY 合金 MA 956 的成分约为 20%Cr，4.5%Al，0.5%Ti 和约 0.5%$Y_2O_3$。它可以在高于 1300℃的工作温度和腐蚀性气氛中使用（Sundaresan 和 Froes，1987）。MA 956 同时还具有良好的加工性能。它可以进行冷加工且可以用多种焊接工艺来连接。MA 956 薄板可以围绕 2 倍于板厚的直径弯曲 150°以上（Weber，1980）。

·p.213·

Arzt（1989）总结了机械合金化生产的 ODS 合金的高温机械性能，特别介绍了弥散相粒子和晶粒组织对蠕变的影响。结论认为在 ODS 合金中晶界非常薄弱。为了减轻晶界的不利影响，在承载方向上，晶粒的纵横比（GAR）一定要大，单晶体最好。

### 5.4.2 ODS Al 基合金

作为结构材料用的第一个 ODS 合金是 Irmann（1952）研制出的 SAP（烧结铝粉末）。SAP 的强度高于纯 Al，而且在熔点附近长时间加热时强度不发生变化。Lenel 等（1957）进一步发展了 SAP，而且在其中验证了弥散硬化的 Orowan 模型（Orowan，1984）（见第 6 卷，第 7 章）。通过挤压 1—10Vol% $Al_2O_3$ 与纯 Al 粉的混合物，可得到 SAP 棒材。在 SAP 中的 $Al_2O_3$ 粒子尺寸分布范围较宽（≈10nm—1μm）。为了最大限度地提高 Al-$Al_2O_3$ODS 合金的强度，要求 Al 中的 $Al_2O_3$ 粒子更细小且更均匀地分布。

当弥散相体积分数给定时，机械合金化 Al-$Al_2O_3$ 的屈服强度和抗拉强度要比 SAP 高很多。SAP 与机械合金化的 Al-$Al_2O_3$ 抗拉强度的对比示于图 5-15。人们发现，为了避免过度的焊合，有必要使用硬脂酸或甲醇等过程控制剂。在碾磨及后序粉末热压和热挤压

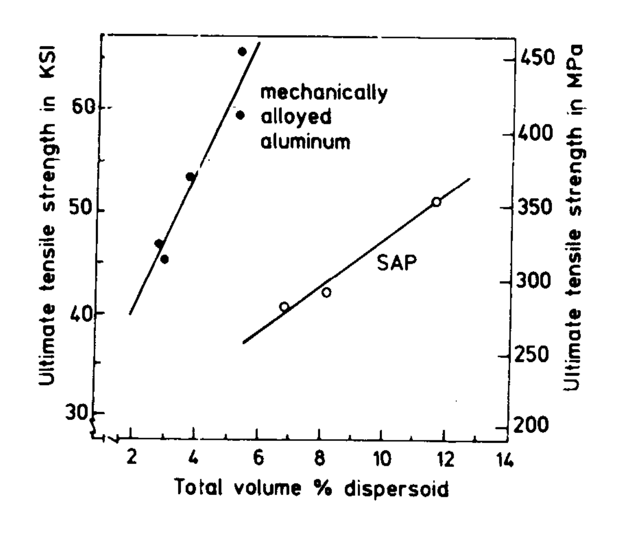



图 5-15 SAP 和 MA Al 室温抗拉强度与弥散相含量之间的关系（Benjamin 和 Bomford，1977）

过程中，过程控制剂会分解，导致严重的碳污染。碳以 $Al_4C_3$ 弥散相形式存在。Gilman 和 Nix（1981）使用 Nopcowax-22DSP（$C_2H_2$-2（$C_{18}H_{36}OH$））作为过程控制剂。他们发现，在 773K 进行真空热压时，Nopcowax-22 DSP 因与 Al 发生反应造成数量减少，同时生成 $Al_4C_3$，$N_2O$，$O_2$ 及 $H_2$。$O_2$ 与 Al 再结合形成 $Al_2O_3$；而 $N_2$ 和 $H_2$ 则在真空热压过程中被

除去。因此，这些材料中的弥散强化来自于 $Al_2O_3$ 和 $Al_4C_3$。Weber（1990）近期给出了一些过程添加剂对机械合金化 Al 的加工、组织和性能的影响。

·p.214·

机械合金化也扩展到了 Al 合金，如 Al-4%Mg（Benjamin 和 Schelleng，1981）。这种材料的强化机制包括等轴 O，C 基弥散相的弥散强化和 Mg 的固溶强化，其抗拉强度可达 520—580MPa，同时具有突出的抗腐蚀和抗应力腐蚀开裂性能。表 5-5 给出了 INCO 生产的 Al 基机械合金化材料。现在正在考虑将 Al-9052 应用于鱼雷外壳及其它水上应用场合。Al-905XL 是一种 Al-Mg-Li 合金，它被应用于飞行器骨架（Schelleng 等，1988）。Quist 等（1985）对比了用机械合金化方法制备的 Al-Li 合金与用旋转雾化或甩带方式制备的 Al-Li 合金的性能。机械合金化 Al-Li 合金具有优秀的机械性能和腐蚀抗力，因此优于用其它方法制备的 Al-Li 合金。

**表 5-5 一些机械合金化制备的 Al 基 ODS 合金（wt%）**

| 合金 | Mg | Cu | Li | C | O |
|---|---|---|---|---|---|
| Inco MAP Al-9052 | 4 | – | – | 1.1 | 0.8 |
| Inco MAP-Al-9021 | 1.5 | 4 | – | 1.1 | 0.8 |
| Inco MAP Al-905XL | 4 | – | 1.5 | 1.2 | 0.4 |

由 Jangg 及其同事（Jangg 等，1975）提出的 Al 的反应碾磨方法，现在已被用来生产商业合金。用这种方法生产的合金的商业命名为 DISPAL，它们是由 Krebsoge、Erbsloh-Aluminum 和 Eckart-Werke 联合生产出来的。DISPAL 合金中含有 $Al_2O_3$ 和 $Al_4C_3$ 弥散相。在它们的制备过程中不需过程控制剂，但需加入碳黑和在碾磨气氛中有控制地加入氧。Arnhold 和 Hummert（1989）总结了 DISPAL Al 合金的性能和应用情况。AL 9052 和 AL 9021 作为 SiC 和 BN 颗粒增强金属基复合材料的基体，也正在研究之中（Jatkar 等，1985）。

### 5.4.3 其它 ODS 基合金

#### 5.4.3.1 Ti 基合金

Wright 和 Wilcox（1974）首先探索了用机械合金化方法来实现弥散强化 Ti 的可能性。第一次尝试因为在 Ti（3 Vol%$Y_2O_3$）合金中没能得到均匀弥散的 $Y_2O_3$ 而失败。在合金中存在许多 $Y_2O_3$ 的偏聚区和相对贫乏带。这种不均匀的显微组织使得弥散强化作用很小。近来 Sundaresan 和 Froes（1988）研究了多种 Ti 基合金的机械合金化，其中包括弥散强化 β-Ti 合金。为了尽量获得比起始雾化粉末中更细小和分布更均匀的 Er 粒子，对 Ti-1%Al-8%V-5%Fe + 1%Er 进行机械碾磨。在固结过程中，Er 发生内氧化，形成 $Er_2O_3$ 弥散相。碾磨 48 小时后，仍不能得到均匀的组织。这种组织固结后不均匀，其中既有与 30—50nm 弥散相粒子同时存在的亚微米晶粒，也有直径约 10μm 的粗大晶粒区域。Ti-24%V-10%Cr-5%Er 合金在碾磨 48 小时后其显微组织也不均匀。然而，在这一合金的细晶区域，可以观察到非常细小均匀的 $Er_2O_3$ 弥散相粒子。研究得出的结论是，在这些 Ti 基合金中可以得到细小（≈10nm）的弥散相粒子，但为了获得均匀的组织，必须优化加工参数。

·p.215·

Suryanarayana 等（1990）研究了含 2wt% Er 的 Ti-25% Al-1% Nb-3% V-1% Mo 合金中 $Er_2O_3$ 弥散相的显微组织。这一合金的基本组成相是 $Ti_3Al\alpha_2$ 有序六方相（$DO_{19}$）。在 SPEX 振动碾磨机中碾磨该合金的快速凝固粉末，碾磨时间从 18 到 72h。结果发现，大粉末和小粉末中的晶粒尺寸和弥散相分布明显不同。同上面的 Ti 基合金一样，为了使这一含有弥散相的 $Ti_3Al$ 有序金属间化合物具有所需要的机械性能，需对加工参数进行进一步优化。

5.4.3.2　ODS 金属间化合物

金属间化合物可能成为新型的高温结构材料。近年来，人们对此又感兴趣起来。尽管提高塑性和加工性是研究金属间化合物的主流，但也有人研究了如何提高金属间化合物的高温强度和蠕变抗力。Koch（1987）和 Benn 等（1990）总结了以前关于金属间化合物弥散强化的工作。Ni，Fe 和 Ti 的铝化物是研究最多的金属间化合物。Jang 等（1988）研究了用机械合金化方法在 $Ni_3Al$（Ni-23.5at% Al-0.5at% Hf-0.2at% B）粉末中加入氧化物（0.5—2.5Vol%的 $Al_2O_3$，$Y_2O_3$，或 $ThO_2$）后对性能的影响。机械性能测试选用的是用热等静压方法固结后的试样。弥散相粒子的加入细化了晶粒，提高了合金的屈服强度，但却降低了合金的室温塑性。在 513℃试验时，由于动态氧脆性，所有试样都以脆性方式断裂。Jang 和 Koch（1988）发现，氧化物弥散相对 $Ni_3Al$（Hf，B）的主要强化作用来自于其在粉末的热等静压固结过程中对晶粒尺寸的控制。在此合金中 Hall-Petch 公式同样适用，因此，细晶试样（1—2μm）的屈服强度是不含氧化物粒子粗晶试样（35μm）的两倍。通过 Orowan 机制，氧化物粒子本身产生少量的（≈13%）额外强化。

Benn 等（1990）研究了添加有 0—1% $Y_2O_3$ 的机械合金化 $Ni_3Al$ 金属间化合物基合金。他们用碾磨器和较大的传统球磨机分别制备了约 7kg 和 35kg 粉末。粉末封装入包套后在 1065—1150℃的温度范围内通过热挤压进行固结。挤压态的晶粒尺寸范围在 0.5—1μm 之间，细小的氧化物粒子相当均匀地分布在晶粒中。变温退火热处理导致某种程度的晶粒长大，但即使额外的热机械处理（轧制）也只引起轻微的定向二次再结晶。关于为什么在这些材料中定向再结晶被抑制尚不清楚。一次再结晶的确使晶粒的尺
·p.216·
寸增大到 5—10μm。将这些 ODS 合金与用其它方法生产的 $Ni_3Al$ 合金在不同温度下的屈服强度进行对比，结果发现在 600℃以下，细晶的机械合金化试样的强度较高，但高于 600℃后迅速降低。这可能是由于稳定的细晶组织及晶界开始滑动等因素引起的。在 600℃以上延伸率的下降表明，在 600—800℃的温度范围内也存在动态氧脆性。如果想把 ODS $Ni_3Al$ 合金应用于高温条件下，就必须研究出能产生大的、拉长的晶粒组织（如 MA6000 等 ODS 超合金）的加工方法。

Vedula 和 Strothers（1990）研究了含及不含 1Vol% $Y_2O_3$ 的 $B_2$ 型 FeAl 金属间化合物（40Vol%Al）。把粉末（预合金化了的 Fe-40at% Al-0.1at% Zr-0.2at% B + 1Vol% $Y_2O_3$）在高能振动球磨机中进行 32 小时的机械合金化。这种 ODS FeAl 金属间化合物最高的塑性为 9%——这是 $B_2$ 型 FeAl 金属间化合物的最高塑性。在室温下 ODS 合金的强度也高于非 ODS 合金。在 828℃也进行了机械性能测试，包括拉伸试验和压缩蠕变试验。与 ODS

$Ni_3Al$ 的试验结果相反，ODS FeAl 合金的屈服应力高于无氧化物弥散相的合金，而且压缩蠕变率也较低。这些结果在晶粒最细（4μm）的 ODS 合金中更突出。因此，在 ODS FeAl 合金中，至少在低于 827℃的范围内，能够保持晶界的强化作用。氧化物弥散相的强化作用主要来自于其对晶粒的细化。

5.4.3.3 ODS 难熔金属合金

由于难熔金属合金的活泼性，如果碾磨环境允许，在碾磨时就会形成氧化物或碳化物。关于有计划地在难熔金属中加入弥散相以形成合金的报道很有限。对 Nb 也采用了氧化物弥散硬化以增加其强度，使它可作为植入物材料（Schider，1986）。加工方法为：在碾磨器中对纯 Nb 和氧化物粉末进行机械合金化，然后冷等静压、烧结、挤压。试验结果表明 ODS Nb 是生物性相容的，即强且韧。

## 5.5 “平衡相”的机械合金化合成

本节将给出对元素组元粉末进行机械合金化，以生成平衡相图中所预测的平衡相的材料合成方法。在本节的标题中，“平衡”用引号引了起来，以表明用机械合金化方法制备平衡相时，也可能会存在一些非平衡现象。

### 5.5.1 固溶体

对完全互溶合金系的元素组元粉末进行机械合金化时，可以形成固溶体。这有许多例证。Benjamin（1976）在 Ni-Cr 固溶体合金中第一个表明，通过机械合金化可以实现真正原子尺度上的合金化。他发现用机械合金化方法制备的 Ni-Cr 合金的磁性行为与用传统铸锭冶金方法制备的相同成分 NiCr 合金的完全相同。
·p.217·
Si 和 Ge 是等电子的，因此它们完全互溶，而且它们的晶体结构相同（金钢石立方），点阵常数只相差 4.0%。然而，Si 和 Ge 在室温下都是名义脆性材料，在研究脆性材料的机械合金化时，曾把 Si 和 Ge 作为这类组分的代表（Davis 等，1988）。Davis 和 Koch（1987）的试验结果表明，把 Si 和 Ge 放在一起球磨时，会导致材料的传输和合金化。随碾磨时间延长，Si 和 Ge 点阵常数彼此靠拢。碾磨 4—5h 后，合并成一个数值，即为 Ge-Si 固溶体的点阵常数。Ge-72at%Si 中的这一变化见图 5-4。

人们发现，富 Si 成分（≥50at%Si）合金的点阵常数符合纯 Si 和纯 Ge 点阵常数之间的线性外推关系（Vegard 法则）。然而，富 Ge 合金（>50at%Ge）在碾磨态的点阵常数大于 Vegard 法则所预测的数值。对这种点阵常数较大的合金进行退火，可使点阵常数向 Vegard 法则线方向靠拢，即发生部分回复现象。在富 Ge 的 MA Ge-Si 合金中，杂质显然不是点阵膨胀的原因。

通过进一步研究由退火引起的点阵常数回复现象，探讨了形成非平衡（即部分间隙）固溶体的可能性（Leonard 和 Koch，NCSU，在印刷中）。纯 Nb 和纯 Sn 粉末的机械合金化是由机械合金化形成明显的非平衡固溶体的另一例子。Nb 和 Sn 在机械合金化时，最初形成 A15 型金属间化合物 $Nb_3Sn$，继续碾磨时转变成非晶组织（Kim 和 Koch，

1987)。用碳化钨硬质合金作碾磨介质，在氩气气氛下碾磨形成的 A15 相，其点阵常数为 0.952 ± 0.001nm，与文献中所给出的大块 A15 型 $Nb_3Sn$ 的点阵常数符合得很好。然而，用钢介质碾磨时，点阵常数则较大。在这两种碾磨条件下的试样中，氧的含量相同。但在用钢球和钢制容器碾磨的试样中，有大量来自于碾磨介质的铁杂质。由 Fe 杂质引起 $Nb_3Sn$ 点阵常数明显增大这一结果却与 Caton（1985）的试验结果相反。他在烧结材料中测量到 A15 型 $Nb_3Sn$ 的点阵常数由于铁的加入而略有减小。这一结果与 Fe 的原子半径（0.127nm）小于 Nb（0.147nm）和 Sn（0.155nm）是一致的（Pearson，1972）。因为 MA $Nb_3Sn$ 点阵常数的膨胀看起来是由于 Fe 的加入引起的，因此可认为 Fe 在 $Nb_3Sn$ 点阵中一定是处于非平衡、或部分间隙的位置。

### 5.5.2 中间相

在许多合金系中，通过机械合金化，可把纯组元合成为中间相和金属间化合物。通过对按一定比例混合的纯 Cu 和纯 Zn 粉末进行机械合金化，可制备出平衡的 Hume-Rothery 电子化合物、β′黄铜（McDermott 和 Koch，1986），γ 及 ε 黄铜（McDermott，1988）。因此，这些平衡中间相是通过元素组元的机械合金化合成的。通过 X 射线衍射分析，在 β′黄铜基体中发现存在少量面心立方的形变诱发马氏体，说明在通过 MA 合成平衡中间相过程中，也会形成非平衡相。非平衡相的形成是由作为 MA 主要部分的塑性变形引起的。Lee 等（1990）的试验表明，γ 黄铜（$Cu_5Au_8$）相在碾磨时很稳定。在行星式球磨机中碾磨 60 小时后，也只使其 X 射线衍射谱线增宽，而不会改变其位置。而其它化合物，如 $NiZr_2$，在同样的碾磨条件下很易非晶化。$Cu_5Ag_8$ 的稳定性好是由于其在碾磨过程中得到的冷加工贮存能（$2kJ \cdot mol^{-1}$）小于 300K 下 $Cu_5Au_8$ 化合物与其过冷液体的自由能差值（$9kJ \cdot mol^{-1}$）。Kim（1987）及 Koch 和 Kim（1985）通过机械合金化方法，用 Nb 和 Ge 元素粉末合成了金属间化合物 $Nb_3Ge$，$Nb_5Ge_3$ 和 $NbGe_2$。在合成 $Nb_3Ge$ 和 $Nb_3Zn$ 时，连续碾磨最终会形成非晶相。在 5.6 节将更详细地讨论非晶化问题。

·p.218·

Ivanov 等（1988）研究了用元素粉末的机械合金化来合成 Ni 和 Co 铝化物及非晶合金。他们用成分为 $Ni_{40}Al_{60}$ 的 Ni 和 Al 粉末混合物制备成了 $Ni_2Al_3$ 金属间化合物。继续碾磨时生成亚稳的 β′-NiAl 相，它在退火时又回复成三角晶系的 $Ni_2Al_3$。在机械合金化时，成分为 $Ni_{30}Al_{20}$ 的粉末形成亚稳的 $Ni_2Al_3$ 相。在退火时 $Ni_2Al_3$ 分解成 $Ni_2Al_3$ 和 $Al_3Ni$ 两相。成分为 $Ni_{25}Al_{25}$ 的粉末在机械合金化时形成面心立方的固溶体，在退火时又分解成有序的 $Ll_2$ 型 $Ni_3Al$ 金属间化合物。在一很窄的成分范围内（27—35at% Al）观察到了非晶相的形成。

Atzmon（1990）在用 SPEX 振动碾磨机对 Ni 和 Al 元素粉末进行机械合金化以合成 $Al_3Ni$ 和 NiAl 金属间化合物时，发现了一与 MA 机制有关的非常有趣的现象。成分为 $Al_{25}Ni_{25}$ 的混合粉末在机械合金化时，以平缓的方式形成 $Al_3Ni$ 金属间化合物。这种缓慢的形成方式与层扩散相一致。在 60℃（环境温度）下的反应快于在 35℃下的反应（用风扇冷却），这可能是由于在 60℃下的互扩散系数高。试验结果发现，NiAl 化合物的形成取决于钢瓶的温度、瓶中的气氛及碾磨是否连续。在 35℃的纯氩气中连续碾磨（2.5h）和在 60℃的纯氩气中连续碾磨（2h）后，逐渐开始形成 NiAl。在 35℃的空气和

氩气混合气氛中，形成 NiAl 所需的碾磨时间较短。

在 35℃及纯氩条件下碾磨 1.7—2h 后，发生了有趣的现象。碾磨 1.7—2h 后，停止 1—12h，使钢瓶冷却到室温。分析表明，此阶段的粉末仍是 Ni 和 Al 元素的层状混合物。停顿后再进行短时间碾磨（30—60s），发生一放热反应。装在钢瓶底部的热电偶在 1 秒钟内给出温度的升高值为 27℃，而钢瓶侧壁上的热电偶在 7s 内给出的温升为 20℃。Atzmon 估计在绝热条件下试样放出的热量为 $49kJ \cdot mol^{-1}$，与 NiAl 的形成能（$59kJ \cdot mol^{-1}$）接近，这也说明了测量的近似性。实际上，如果还是假设为绝热条件的话，则 NiAl 形成所释放出的能量足以使固态 NiAl 的温度从 25℃升高到 1738℃（比 NiAl 的熔点高 100℃）。Atzmon 推测，碾磨的停顿及随后的冷却（可能也有氧化）导致延性降低，在重新开始碾磨时，会使能量集中在较小的体积上，使得在冲击时产生局部高温。这种解释看起来是不可能的。因为在正常情况下 Ni 和 Al 在低温下延性并不下降，况且平均温差是这样小（35℃—25℃）。要解释这一重要的试验现象，还需更多的研究工作。

·p.219·

Kumar 和 Mannan（1989）在对平均成分为 $Nb_5Si_3$ 的纯 Nb 和纯 Si 粉末混合物进行机械合金化时，也观察到了类似的快速相形成。在 SPEX 碾磨机中碾磨 73min 后，X 射线衍射表明粉末仍然是元素 Ni 和 Si。仅再碾磨 2min（也许更少），即在总碾磨时间为 75min 时再进行 X 射线检测，则已完全转变成了 $Nb_5Si_3$ 晶体。它以三种四方的同素异构体形式存在；$\alpha$-$Nb_5Si_3$，室温下的稳定形式；$\beta$-$Nb_5Si_3$，高温下的存在形式；$\gamma$-$Nb_5Si_3$，人们认为它是被杂质稳定下来的。在试验过程中没有测量温度，但由于 $Nb_5Si_3$ 是一高熔点金属间化合物，其形成热为 $-54kJ \cdot mol^{-1}$（de Boer 等，1988），可能发生与 NiAl 形成时类似的放热反应。在用 Ca 还原 CuO 的机械合金化过程中，观察到了更大的放热效应，这一点将在本章的后面讨论。

因此，看起来在反应放热大的化合物形成或化学反应中，大量的热量输入将会导致高温，甚至导致在机械合金化时发生爆炸反应。这与由碾磨介质动能引起的中等温升（≤100—200℃）相反。

Morris 和 Morris（1990）在 Fritsch 小型行星式球磨机中用元素 Cr 和 Nb 粉末来合成 $Cr_2Nb$ 金属间化合物。碾磨 15h 后，在 X 射线分析结果中出现六方 Laves 相 $Cr_2Nb$ 的衍射峰。它是高温下存在的稳定相，在约 1600℃发生同素异构转变，转变成室温下的平衡相，即立方 Laves。进一步碾磨到 20—25h 时，导致六方 $Cr_2Nb$ Laves 相的消失及体心立方 Cr 和 Nb 的衍射峰再次出现。在 5.6 节中将讨论由碾磨所引起的这类“反混合”反应。但是，Kumar（1990）在碾磨成分在 49—52wt%Cr 范围内的 Cr 和 Nb 粉末（在 $Cr_2Nb$ 相区内）时，没有观察到 $Cr_2Nb$ 金属间化合物的形成。他在 SPEX 振动碾磨机中碾磨粉末混合物时，发现了由元素组分向非晶组织的转变。如果没有更多的信息，就不能解释这些试验结果之间的差异。Kumar 的试验是在碾磨瓶充满氩气的条件下进行的，而 Morris 和 Morris 没有报道其碾磨气氛。他们都没有报道在试验中碾磨瓶的温度。相同的组分在碾磨后却导致差异非常大的结果，这说明了碾磨参数如气氛、碾磨瓶温度、碾磨机动能学等对碾磨过程中固态反应所形成最终产物的重要性。

·p.220·

用机械合金化方法作为材料合成过程的第一步，已生产出了许多金属间化合物。

Benn 等（1988）总结了几种金属间化合物系（即用机械合金化方法可制得元素组分的完全混合物）及在某些情况下形成的部分化合物。将粉末混合物通过热机械处理进行压实，就完成了金属间化合物的合成。Larson 等（1977）用机械合金化方法生产出了 A15 结构的金属间化合物 $Nb_3Al$，所用 Nb 和 Al 粉末按化学计量比例混合，在机械合金化后进行热处理。类似地，在有惰性气氛并使用过程控制剂的条件下，通过机械碾磨合成了 $Ti_3Al$ 和 TiAl（Benn 等，1988）再通过在 540℃（$Ti_3Al$）或 600℃（TiAl）下进行热处理，生产出所需要的金属间化合物。因为 Al 的蒸汽压高、Al 和 $Al_3Ti$ 熔点之间的差异大及包晶凝固方式，$Al_3Ti$ 很难用传统的冶金方法制备。然而，它可以通过机械合金化加退火处理而制得（Benn 等，1988）。

### 5.5.3 非互溶合金系

机械合金化是少数几种能将两种或多种非互溶相均匀混合的方法之一。在 ODS 合金中就是如此，因为氧化物基本上与金属基体是不相容的。更一般地讲，机械合金化可以应用到在固态乃至液态非互溶的二元合金系中。Benjamin（1976）介绍了有限互溶 Fe-50wt%Cu 均匀混合物及在液态存在非互溶间隙的 Cu-Pb 合金的机械合金化合成过程。

Patel 和 Diamond（1988）应用机械合金化，有时与快速凝固方法结合在一起，在非互溶合金中合成出细小均匀的相分布。这些合金系包括：Cu-Cr，Al-In，Cu-W 及非互溶 Cu 基轴承合金，如 Cu-Pb-Sn。

Green 等（1984）用机械合金化方法制备出了一种新型的电气触头材料，他们所用的原始材料为 Cu-15Vol%Ru 混合物。Cu 和 Ru 不互溶。通过 Cu 和 Ru 粉末的机械合金化、机械合金化后粉末的退火处理及冷压和热轧，得到所需的 Cu-Ru 复合材料。再通过冷轧和退火得到最后尺寸的条带。扫描电子显微分析（SEM）表明，Ru 粒子的最后直径为 1—2μm。用腐蚀方法将表面的 Cu 去除，则硬的、难熔且导电的 Ru 粒子在表面上突出出来，从而可以作为电触点，Cu 基体起支撑作用且保证电流的连续性。

Fe 和 Mg 在固态下非互溶，在液态则形成大的互溶间隙（Kubaschewski，1982）。Konstanchuk 等（1987）研究了用机械合金化方法生产的 Mg-25wt%Fe 复合材料的氢化性能。复合材料在机械合金化后的显微组织由 Fe 弥散分布在 Mg 基体上形成的层状混合物组成。铁表面的氧化物被 Mg 还原，从而 Mg/Fe 界面是纯净的金属接触。为证明在机械合金化过程中 Mg 的确将 $Fe_2O_3$ 还原成 Fe，曾进行了一专门的试验。Mg-25wt%Fe 复合材料表现出强的储氢能力（5.1—5.8wt%），而且其氢化速率要远高于纯 Mg。在高于 625K 的氢化温度下，形成三元氢化物 $Mg_2FeH_x$，它可抑制脱氢反应的速度。因此，氢化反应的最佳温度被选定在大约 615K。

·p.221·

在非互溶合金系的机械合金化过程中，存在一关于相分布的问题，即非互溶性粒子能够碾磨到的尺寸分布下限是多少？因为在固溶体合金中，MA 可使合金化发生在原子尺度上，因此，非互溶组分在机械合金化时可实现非常细小的粒子分布。近来，对 Ge-Sn、Al-Ge 和 Ge-Pb 非互溶系进行了机械合金化，以确定相的细化极限（Gross，1988）。试验是在 SPEX 混合机/碾磨机中，在氩气或空气气氛中进行的，碾磨时间达到 60h。同时还进行了用液氮冷却碾磨瓶的试验。

对碾磨不同时间的粉末进行 X 射线衍射分析，结果表明，系统一直保持为两相纯元素组元，而且两组元的精确点阵常数不随碾磨时间变化。这表明没有发生能影响点阵常数测量精确性的合金化或污染。通过光学显微分析、SEM、及透射电子显微分析（TEM）研究了随碾磨时间的延长，显微组织细化的进展情况。

用上述金相技术测量了 Ge 粒子最近邻粒子的平均中心距离。Ge 粒子间距的对数与碾磨时间呈反线性关系。碾磨 32h 后，Ge 粒子间距约为 20nm。立体分析技术表明在 Sn 基体中，Ge 粒子呈随机的 Poisson 分布。继续碾磨不会明显改变粒子尺寸及分布，因此就得到了这一碾磨条件下的细化极限。非互溶组分在机械碾磨过程中的混合是与系统热力学驱动（即混合所放出来的大量热）的反混合相平衡的。具备足够的可动性后，同类的原子向一起偏聚。偏聚的特征扩散距离 $\sqrt{Dt}$ 及在环境温度下的扩散系数在数量级上与显微组织观察结果一致。

在研究非互溶 Ge-Sn 和 Ge-Pb 系的机械碾磨时，发现 Sn 或 Pb 的熔点随碾磨时间及 Ge 浓度的增加而下降，这是一特别有趣的现象。Koch 等（1989）在用 DSC 分析 Sn-45Vol%Ge 在不同碾磨时间的混合物时，第一次发现了 Sn 熔点的降低。熔点降低的大小 $\Delta T_m$ 随碾磨时间的延长，也就是弥散相的细化而增大。在 DSC 曲线中熔点降低值的定义为 $\Delta T_m^{峰}$ 和 $\Delta T_m^{尾}$，如图 5-16 所示。试验发现 $\Delta T_m$ 的大小在碾磨 32h 后成为恒定值，

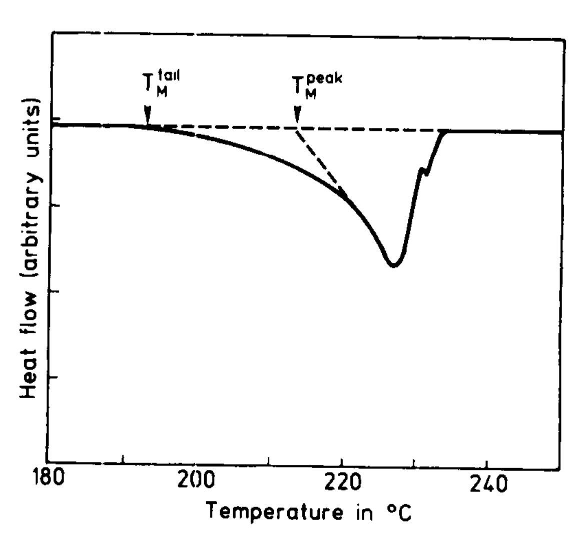



图 5-16 碾磨 32h 后，Sn-45.5Vol%Ge 粉末中 Sn 熔化过程的 DSC 曲线。$T_M^{峰}$ 和 $T_M^{尾}$ 的定义示于图中（Jang 和 Koch，1990a）

此时埋在 Sn（或 Pb）基体中硬 Ge 粒子的平均直径大约为 10nm。当碾磨时间固定在 32h 时，在 Sn-Ge 和 Pb-Ge 两合金系中，随 Ge 浓度的增加，Sn 或 Pb 的熔点下降（Jang 和 Koch，1990）。Sn 的 $\Delta T_m$ 与 Ge 体积分数的关系示于图 5-17。可见，熔点的降低值随 Ge 体积分数的增大而增大。

·p.222·

在图中没有给出 Ge 的体积分数大于 80% 后的 $\Delta T_m$ 值，因为在含 Ge 量大于 80 Vol%的试样的 DSC曲线上没有 Sn 的熔化吸热峰，但这不是问题。含 88—95Vol%Ge 的未碾磨粉末在进行 DSC 分析时，在 Sn 的 $T_m$ 处，可观察到完整的熔化吸热峰。而且熔化焓值也与纯 Sn 相同，即为 $60J\cdot g^{-1}$。Sn 的熔化焓由熔化吸热峰的面积给出。碾磨

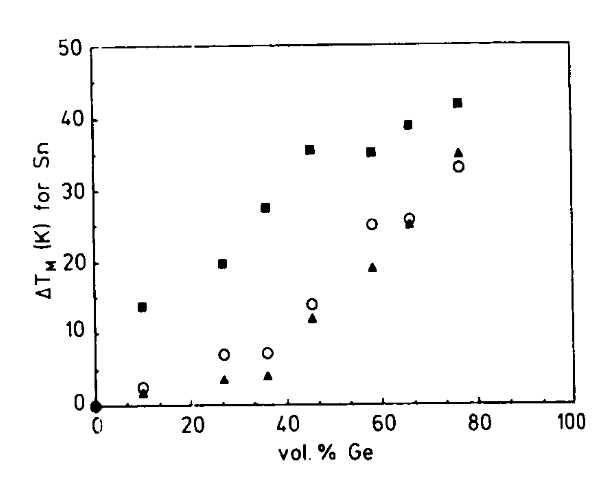



图 5-17　碾磨 32h 后，Sn 的熔点降低 $\Delta T_M^{峰}$ 及 $\Delta T_M^{尾}$ 与 Ge 体积分数的函数关系。碾磨 32h 后，再重复加热到大于 505K 温度试样中的 $\Delta T_M^{峰}$；■ $\Delta T_M^{尾}$；○ $\Delta T_M^{峰}$；▲重复加热到 > 505K 后的 $T_M^{峰}$（Jang 和 Koch，1990a）

32h 后的试样中 Sn 的熔化焓随 Ge 体积分数的变化示于图 5-18。可见，熔化焓 $\Delta H_m$ 随 Ge 浓度的增加而降低，并最后在富 Ge 混合物中（88—95Vol%Ge）消失。如果把试样在 DSC 中加热到熔点以上，冷却到室温，然后再进行 DSC 分析，则 $T_m$ 和 $\Delta H_m$ 随 Ge 浓度的变化值很小。

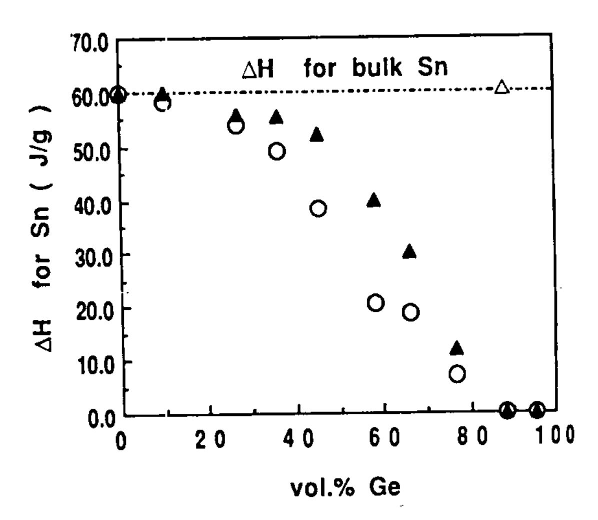



图 5-18　碾磨 32h 后的熔化焓与 Ge 体积分数的关系。用 DSC 再加热到 505K 以上试样中的数据也标在图中。○碾磨态；▲用 DSC 加热到 505K 以上；△未经碾磨的 Sn-88Vol%Ge（Jang 和 Koch，1990a）

这些试验结果表明，在 Ge/Sn 界面处发生了过早的熔化。当与 Ge 粒子表面相邻的 Sn 原子分数增大时，熔点和熔化焓下降。当 Ge 粒子的密度很高以致于使 Sn 原子仅在界面上的几个原子层厚度内时，Sn 可能会变为无序或非晶组织。对含 76.5Vol%Ge 和 88Vol%Ge 的试样进行了选区电子衍射分析，结果表明，在含 76.5Vol%Ge 试样的衍射花样中观察到了非晶环及 Sn 晶体（101）反射的离散斑点，在含 88Vol%Ge 试样的衍射花样中观察不到这种反射，但在应当出现 Sn 的（111）线的附近观察到一衬度模糊的环。电子衍射数据表明，Sn-88Vol%Ge 试样在碾磨后，挤在 Ge 粒子之间的 Sn 层转变成了非晶组织。

·p.223·

Schlump 和 Grewe（1989）发现，在 Fe-W，Cu-Ta，Ti-NiC，W-Ni-C 等非互溶合金系中，用机械碾磨方法可以生成纳米晶尺寸的弥散相。Shingu 等（1989）也类似地发现非互溶 Ag-Fe 粉末中细晶组织的尺寸在纳米尺度上。在 5.6.6 节中将更详细地介绍用机械碾磨方法制备的纳米晶组织。

Fukunaga 等（1990）给出了在非互溶 Cu-Ta 合金系中至少发生部分非晶化的证据。由钢制碾磨介质引入的铁杂质会加速非晶化反应，但用 Cu-Be 球及瓶碾磨时，仍观察到非晶化现象。在 5.6.3 节介绍碾磨产生的非晶化时，还要进一步讨论这个试验。

### 5.5.4 特殊用途材料的合成

机械合金化/碾磨已被用来制备多种用途特殊的材料。优秀的永磁材料 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$（见第 3A 卷，第 5 章）就是通过元素组元的机械合金化及其后的退火处理制备的（Schultz 等，1987）。碾磨是在行星式球磨机中进行的，粉末装在充满氩气的圆柱状钢制容器中。连续碾磨 Fe 和 Nd 粒子，直至在 X 射线衍射谱中观察不到 Nd 的衍射峰，而仅看到 Fe 的宽化了的峰。非晶硼粒子不与 Fe-Nd 基体发生机械合金化。而在 600℃退火 1h 后，B 却能溶进 Fe-Nd 粉末中形成 $Nd_2Fe_{14}B$ 相，这样形成的磁性同位素粒子与快速淬火的试样相比，其显微组织非常细小，而且表现出畴壁钉轧行为，具有非常好的硬磁性能，如 $H_c$ 可达 13kOe、$BH_{max}$ 可达 12—8MGOe。

Ivanov 及其同事们（Ivanov 等，1987；Song 等，1987；Stepanov 等，1987；Konstanchuk 等，1987）用机械合金化方法制备出了 Mg 基贮氢合金。用行星式球磨机，在惰性气体或氢气环境下对 Mg 及 Ni，Fe，Co 或 Ce 其中之一的粉末混合物进行较短时间（3—5min）的机械合金化。对碾磨后的粉末进行 X 射线衍射分析，发现仍只有 Mg 及所选用的金属元素。对这种状态的粉末进行吸氢及脱氢试验，发现所有试样都具有较高的与氢反应的能力。加入到 Mg 中的元素可以根据他们的氢化作用进行分类：（a）形成能够吸氢和脱氢的金属间化合物（$Mg_2Ni$）的元素如 Ni；（b）形成氢化物并且由于氢化物化学计量成分的变化而起到氢气泵作用的元素如 Ce；（c）不能形成氢化物的元素如 Mg-Co，Mg-Fe 系等。经过机械合金化的 Mg-Ni 粉末，在氢化和反氢化循环中形成金属间化合物 $Mg_2Ni$，反应温度为 583K，氢化时的氢气压力为 0.8MPa，脱氢时的氢气压力为 0.15MPa。形成的 $Mg_2Ni$ 体积分数随氢化/脱氢的循环次数增加而增加。Mg 和 Ni 在 583K 通过互扩散形成 $Mg_2Ni$。在氢化/脱氢循环过程中点阵的膨胀和收缩产生的晶体缺陷可能会对上述反应起到促进作用。

·p.224·

机械用合金，Mg-5—20wt%Fe（或 Ni，Ti，Cu）复合材料也已被用作超蚀材料。这些由 Naval Civil Engineering Laboratory 生产的合金，可用作短路自发性电解槽及其它水上应用场合。这种电解槽可以有预测地、快速与海水发生反应产生热和氢气（Black，1979；Sergev 等，1981）。机械合金化可为起这种作用的电解槽提供所需要的显微组织，而这是其它传统的方法所不易做到的。

在过去，机械合金化也用来合成某些高磁场 A15 型超导体如 $Nb_3Al$（Larson 等，1977）和 $Nb_3Sn$（White 和 Nix，1979），由于组元熔点的差距很大且凝固反应具有包晶性

质，用传统的凝固技术来制备这类化合物很困难，所以需采用机械合金化方法。经过机械合金化的粉末在压实过程中形成 A15 型化合物，而且这种化合物具有良好的均匀性。

Inoue 和 Masumoto（1989）通过机械合金化及氧化热处理制备出了新型的高 $T_c$ 氧化物超导体。他们研究了在非互溶 Ba-Ln-Cu 合金（Ln = Y，Cd，Ho 或 Er）中形成一均匀的相，以作为高 $T_c$ 氧化物先兆相的可能性。用传统的试验用球磨机，在碾磨瓶中充氩气条件下对 Ba，Cu 和 $Ln_{80}Cu_{20}$（Ln = Y，Cd，Ho 或 Er）混合粉末进行碾磨。碾磨 10h 后，原始粉末混合物（Ba，Cu，$Ln_{80}Cu_{20}$）的 X 射线衍射峰消失，取而代之的是非平衡面心立方 Cu 固溶体的衍射峰。因此，为后续的氧化形成一均匀的金属先兆相是可能的。但是，用氧化方法（920℃氧气中）形成的 $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$（Ln = Y，Cd，Ho 或 Er），其超导性能并不比用传统烧结方法制备的材料好。

## 5.6 机械碾磨/合金化作为非平衡加工法

高能球磨可用作非平衡加工方法，这是人们近年来对研究高能球磨非常感兴趣的重要原因。人们认识到机械合金化/碾磨可以用来合成亚稳组织，这与快速凝固、物理气相沉积等其它非平衡加工方法类似。但是，用 MA/MM 生产的亚稳相一般是晶态的或固态的，而不是液态或气态的。因此，控制亚稳相形成的热力学及动力学因素是很不相同的。本节将总结用粉末高能球磨制备的亚稳相组织。这种组织多种多样，且经常是相互竞争的。

### 5.6.1 扩展了的固溶体

·p.225·

平衡固溶度极限经常被非平衡加工方法如快速凝固等超过。机械合金化也是如此。在文献中有许多这种作用的例子。但是，据作者所知，除近期 Polkin 等（1990）的工作外，没有人系统报道由机械合金化所引起的固溶度增大现象。固溶度的扩展是在研究几种合金系的非晶化时发现的。Schwarz 等（1985）发现在经过机械合金化的 Ti 和 Ni 粉末中，Ti 在 f.c.c.Ni 中的固溶度极限大约为 28wt%，而经相图预测的 Ti 在 Ni 中的固溶度只有百分之几（Hansen，1985）。有人（Schwarz 等，1985）认为固溶度的增加可以用α-Ni 面心立方固溶体与 Ni-Ti 非晶相之间的亚平衡关系，而不是 α-Ni 与 $Ni_3Ti$ 之间的平衡关系来解释。在 235K（所用的碾磨温度）时，这些相自由能曲线的共同斜率与所观察到的固溶度极限相一致，如图 5-19 所示。Lee 和 Kcoh（1987）在研究 Ni-Nb 合金机械合金化过程中的非晶化时，也得到了类似的结果。他们发现面心立方 Ni 端际固溶体和体心立方 Nb 固溶体的固溶度极限分别为 10wt%Nb 和 10wt%Ni。而 Duerden 和 Hume-Rothery（1966）确定出的固溶度极限为 4.2at%Nb（在 987℃）和 3.5at%Ni（1000℃）。在碾磨温度下（60℃）固溶度极限将更低。

Hellstern 等（1988）在对 Nb 和 Al 元素粉末进行机械合金化时，发现 Al 在体心立方 Nb 中的固溶度增大，其固溶度极限约为 30at%。Al-Nb 的稳定平衡相图（Lundin 和 Yamamoto，1966）表明在 1000℃以下 Al 的固溶度小于 10wt%。与上述 Ni-Ti-Nb 合金相似，体心立方固溶体与成分为 Nb-50 at%Al 的非晶相之间的亚稳平衡是固溶度增大的原因。

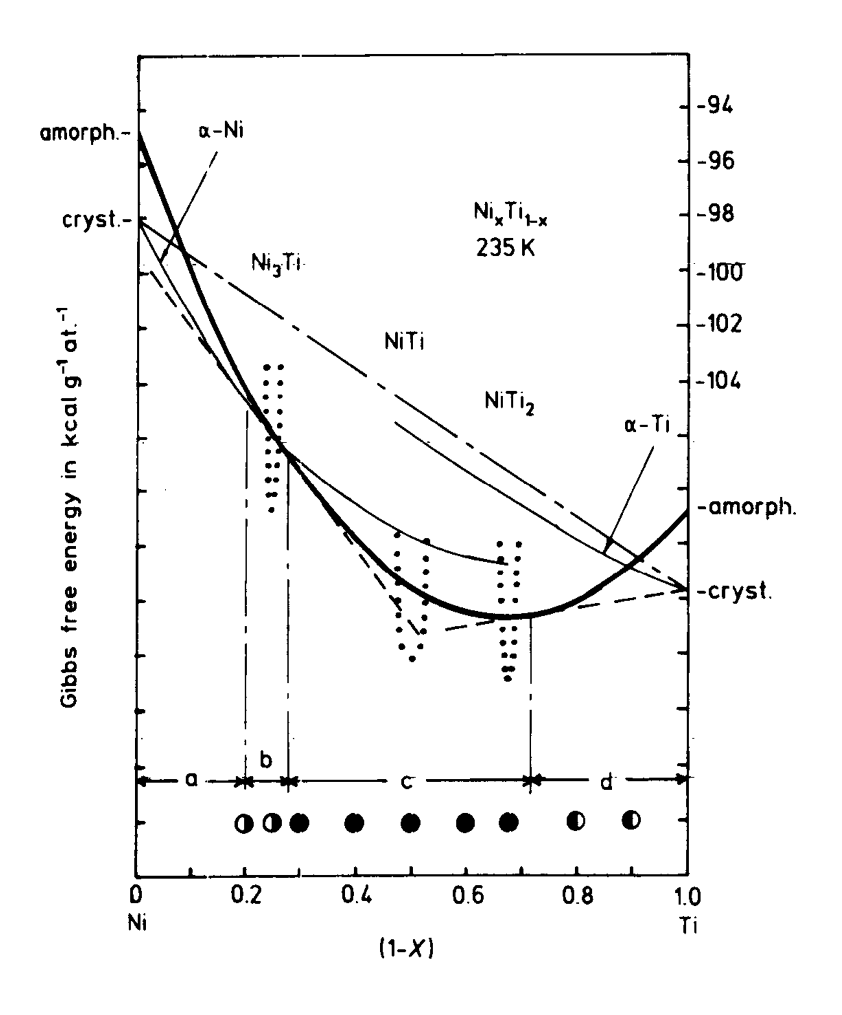



图 5-19 Ni 和 Ti 合金的自由能。粗实线代表非晶相的自由能曲线，细实线为端际固溶体合金的自由能曲线，点划线为金属间化合物晶体的自由能曲线，虚线为固溶体晶体与非晶相自由能曲线的公共斜率。这些定义出了 a，b，c，d 四个相区：相区（a）为富 Ni 端际固溶体晶体；相区（c）为单相非晶合金区；相区（b）和（d）是非晶合金与主要元素端际固溶体的两相混合区。曲线下部的符号代表纯 Ni 和纯 Ti 机械合金化后的产物：实心圆代表单相产物；半实心圆代表双相产物（Schwarz 等，1985）

Oehring 和 Bormann（1990）接着表明，A15 结构的 $Nb_3Al$ 金属间化合物在球磨时转变成 Nb（Al）体心立方溶体。

·p.226·

Ivanov 等（1988）在 Ni 和 Al 元素粉末机械合金化时，得到 Al 在面心立方 Ni 中的固溶度约为 27at%。而在 500℃时，Al 在 Ni 中的平衡固溶度仅为 4at%。Ivanov 等（1988）再次发现 Al 的固溶度扩展了的亚稳固溶体与在 27—35at% Al 成分范围内的非晶相存在亚稳平衡关系。

在 500℃以下，Fe 在 Al 中的固溶度为 0（$<3\times10^{-3}$at%）（Edgar，1949）。然而，Shingu 及其同事们（Shingu 等，1988；Shingu 等，1989；Huang 等，1990）在机械合金化 Al-Fe 合金中观察到了成分范围为 17—23at% Fe 的非晶相及固溶度约为 10at% Fe 的扩展

了的固溶体。因此，固溶度的扩展还是与亚稳非晶相的形成有关。Polkin 等（1990）一直在系统研究几个合金系中由机械合金化引起的固溶度增大现象。他们所研究的合金系包括 Al-Fe，Ni-Al，Ni-W，Ni-Cr 等。在他们的研究工作中，发现了大的固溶度扩展现象。

Sundaresan 和 Froes（1989）对非互溶 Ti-Mg 合金系进行了机械合金化。从研究相平衡的工作（Obimata 等，1959）中得知，在 700℃或 700℃以下，Mg 在 Ti 中的固溶度小于 2at%。但是，Sundaresan 和 Froes（1989）指出在机械合金化粉末中，固溶度可达 6.0at%Mg。在这一合金系的机械合金化过程中没有观察到非晶相的形成。Gaffet 和 Gaspard（1990）报道了机械合金化在 Cu-W 非互溶合金系中导致一定的互溶度。初步的 X 射线衍射分析发现点阵常数发生了改变，说明固溶度发生了扩展及存在形成部分非晶的可能性。这些结果尚需透射电镜分析来证实。

### 5.6.2 机械碾磨产生的无序化

塑性变形所产生的大应变能够破坏有序合金中的长程化学有序（Stoloff 和 Davies，1966）是人们所熟知的，因此，对这种无序化的研究通常限于有序合金及具有较大延性的金属间化合物（如 $Cu_3Au$，$Ni_3Mn$ 等）中。高能球磨增大了研究名义脆性有序合金和金属间化合物中形变诱发无序的可能性。与固溶度扩展的情况一样，至今大部分关于机械碾磨产生无序化的研究都与关于非晶化的试验有关。由机械碾磨所导致的金属间化合物非晶化与高能粒子辐照所产生非晶化的相似之处，在于变形或辐照所引起的缺陷是晶体化合物自由能升高从而产生晶体向非晶转变的原因。

Hellstern 等（1989a）研究了 Ru 和 AlRu 金属间化合物的组织和热力学性质随碾磨时间的变化情况。碾磨导致具有 CsCl 结构（有序体心立方）的 AlRu 金属间化合物的 LRO 从 $S\approx1.0$ 下降到 $S\approx0.7$。此后，这一值不再随碾磨时间的进一步增加而变化。在碾磨时，AlRu 不发生非晶化，却形成细小的纳米晶。总的来讲，在 AlRu 中，大部无序化是晶粒细化与反相畴界密度相对立的结果。长时间碾磨后晶粒的稳定尺寸约为 7nm，点阵应变为 3%，AlRu 的比热增加大约 15%，这表明熵值中的振动和排列部分发生了变化。发生变化的部分原因在于在晶界上和无序点阵处原子振动的非和谐性。

·p.227·

Seki 和 Johnson（1990）报道了 CuTi 和 $CuTi_2$ 金属间化合物在机械碾磨后的组织变化。在发生非晶化前，$CuTi_2$ 的 LRO 参数 $S$ 变化较小。而 $CuTi_2$ 的 $S$ 值随碾磨时间延长而下降，并最后稳定为约 0.5。CuTi 没有发生非晶化。

与上述结果相反，Jang 和 Koch（1990）在球磨具有 $L1_2$（有序面心立方）晶体结构的 $Ni_3Al$ 金属间化合物时，观察到完全的无序化。$Ni_3Al$ 粉末的 LRO 参数 $S$ 值随在振动碾磨机中碾磨时间的变化示于图 5-20。可见，$S$ 随碾磨时间单调下降，且在碾磨约 5h 后，$S$ 变为 0。$Ni_3Al$ 显微硬度随碾磨时间的变化示于图 5-21。

由图可见，开始时，显微硬度随碾磨时间增加迅速上升，在碾磨约 0.5h 后达到峰值。此时的显微组织为严重的变形组织而且 LRO 参数 $S$ 已下降到约 0.5。在以前研究 LRO 参数对机械行为的影响时发现，当 LRO 参数在 $S=0.4$—$0.6$ 之间时，$Fe_3Al$ 有序金属间化合物的流变应力出现峰值（Stoloff 和 Davies，1966）。变形方式由有序点阵中超位

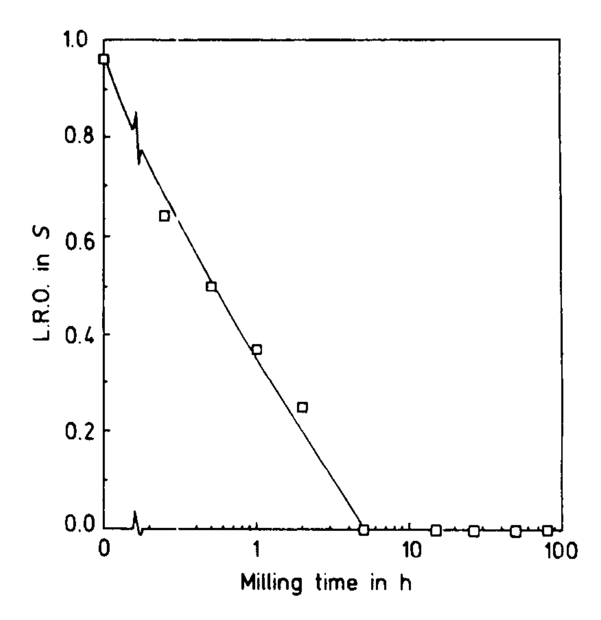



图 5-20 $Ni_3Al$ 的长程有序参数 $S$ 与室温下碾磨时间的关系（Jang 和 Koch，1990b）

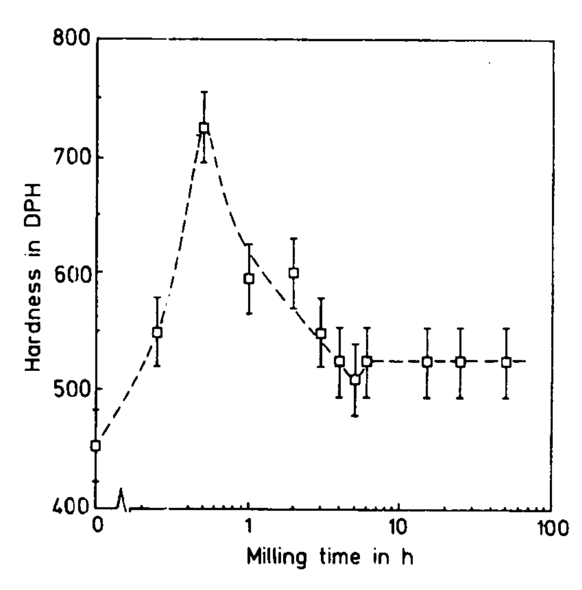



图 5-21 $Ni_3Al$ 显微硬度随室温碾磨时间的变化曲线（Jang 和 Koch，1990b）

错滑移向无序点阵中单位错滑移的转变被认为是产生这种效应的原因。随碾磨时间延长，无序化继续进行，硬度值也持续下降，并在碾磨 5h 后形成完全无序面心立方固溶体时达到最小值。此硬度值仍比完全有序的退火态粉末的硬度高。再继续碾磨时，硬度值略有提高。此后不再改变。上述无序化和硬度值随碾磨时间的变化是在理想配比的 $Ni_3Al$ 中得到的。

·p.228·

Jang 和 Koch（1990b）也研究了富 Ni（$Ni_{76}Al_{24}$）和富 Al（$Ni_{73}Al_{27}$）的 $Ni_3Al$ 金属间化合物中的变化情况。在富 Al 化合物中，达到完全无序化所需的碾磨时间与理想配比 $Ni_3Al$ 的相同；而对富 Ni 化合物而言，所需碾磨时间较短，即在 3h 时 $S$ 已为零。理想配比的 $Ni_3Al$ 在 -10℃和 -50℃的碾磨瓶中碾磨时，达到完全无序化的时间也同为 5h，表明在这一温度范围内，温度对无序化机制无影响。

Loeff 等（1989）研究了 CsCl 型的 CoGa 化合物在球磨时的无序化行为。他们用磁化测量、X 射线衍射和显微分析技术来研究碾磨过程中的组织变化。Co-Ga 化合物的无序化是用形成“三重缺陷”来解释的。所谓“三重缺陷”就是 Co 原子占据 Ga 的亚点阵位置，在 Co 的亚点阵位置上形成两个空位。如果符合理想化学配比的 CoGa 化合物是完全有序的，则 Co 原子被 Ga 原子所分割包围，由此导致没有磁性行为。但是，在非正确亚点阵位置上的 Co 原子被 8 个最近邻 Co 原子所包围，并与它们形成小的磁性气团。如果球磨在 Co-Ga 中产生无序化，则由于在非正确亚点阵位置上的 Co 原子增多，化合物的磁性将增大。在试验中的确观察到了这一点，即随碾磨时间增长，磁化强度增大，并逐渐达到一稳定值。最大磁化强度所对应材料的成分为 53.7at%Co，这表明在 50%—50% 合金中有 3.7%的反位置的 Co 原子。这也与点阵常数测量发现的点阵常数随碾磨时间延长而减小到一恒定值的规律相一致。最大相对下降值 $\Delta a_0/a_0 = -0.7\%$ 与空位浓度的测量结果（0.074）符合得相当好，空位浓度是根据 Edelin（1979）提出的由反位置无序导致点阵常数变化的模型，通过磁化强度的测量得到的。由机械球磨在 CoGa 中产生的最大空位浓度（0.074）与在约 1100℃下的平衡热空位浓度相等。

Oehring 和 Bormann（1990）测量到 A15 金属间化合物 $Nb_3Al$ 在球磨时其 LRO 参数 $S$ 下降。尽管在组织转变成体心立方固溶体之前，$S$ 仅从 1.0 下降到 0.8。他们把发生组织转变的原因归结为无序化在 A15 结构中导致的自由能增加。$S$ 值改变所引起的无序能估计为 $2kJ\cdot mol^{-1}$，它大于直径为 43nm 晶粒的晶界所贮存的能量（$0.7kJ\cdot mol^{-1}$）或弹性应变能（$0.0857kJ\cdot mol^{-1}$）。

### 5.6.3 机械合金化/碾磨产生的非晶化

用 MA/MM 技术来实现固态非晶化是前几年用 MA/MM 所进行的主要基础研究工作。现在，这仍是一个非常活跃的领域，许多新的结果不断出现。这与在 70 年代人们对金属玻璃非常感兴趣相似。考虑到用 MA/MM 实现固态非晶化这一研究领域的快速发展，本章中所提出的结论在本书得以出版时可能被证明是错误的。

·p.229·

球磨所导致的非晶化可以分成两类：1）几种元素粉末（或不同的合金）的机械合金化（MA），在组元之间有物质的传输；2）单一成分（如单一金属化合物、非互溶混合物或单一元素）的机械碾磨（MM），不需要物质传输。有些研究工作者愿意将后一过程称为“机械研磨”（MG）。因为在正常情况下“研磨”是指摩擦加工过程，加工过程中重要的是切应力，并有磨屑生成。在粉末的球磨过程中，可能包括较复杂的三轴应力状态，或许还有一部分水静应力，因此，作者更喜欢用“碾磨”这一术语来概括这些应力状态。

人们对非晶金属相感兴趣已很多年了。大多数非晶金属相是通过快速凝固或气相沉积在冷基体上形成的。1983 年在非晶化方面有许多发现，再次引起了人们对固态非晶化的注意。这些发现包括：Yeh 等（1983）发现氢化作用导致 $Zr_3Rh$ 的非晶化；Schwarz 和 Johnson（1983）发现 La 和 Au 晶体薄膜叠层之间的扩散导致非晶化；Koch 等发现 Ni 和 Nb 粉末在机械碾磨时发生非晶化。Bloch 在 1962 年首次观察到高能粒子辐照产生固态非晶化。他用裂变粒子使 $V_6Fe$ 非晶化。近年来，人们对辐照非晶化的兴趣一直在增

加。Luzzi 和 Meshii（1987）总结了由高压电子导致金属间化合物非晶化方面的工作。Johnson（1986）回顾了金属系中非晶化热力学和动力学的基本因素，重点放在固态非晶化的机制上。

Ermakov 等（1981，1982）在 Y-Co 和 Gd-Co 合金系中给出了机械碾磨导致金属间化合物非晶化的第一个例子。在碾磨后的 YCo，$YCo_7$，$YCo_5$ 和 $Y_2Co_{17}$ 等金属间化合物中，观察到非晶合金的宽衍射峰及 Mossbauer 谱。$GdCo_3$ 和 $Gd_2Co_{17}$ 在碾磨时生成两相（非晶＋晶体）组织。接着，碾磨使许多金属间化合物发生了非晶化。Weeber 和 Bakker（1988）对这些工作进行了综述。

White（1979）在用 MA 及其后的热机械处理合成 $Nb_3Sn$ 超导材料时，第一个提出 MA 可能导致材料的非晶化。第一个有目的地研究由 MA 导致非晶化的是 Koch 等（1983）。他们采用的是易玻璃化的 Ni-Nb 合金系。从此以后，用 MA 在许多合金中实现了非晶化。到 1988 年，Weeber 和 Bakker 总结了各种合金系中非晶化的详细情况。80Al＋20Fe 是近期研究的一个由 MA 导致非晶化的合金系。尽管由 MA 或 MM 导致非晶化的详细机制还没有搞清楚，为了预测试验结果已提出了一些假设。首先讨论 MA。

·p.230·

Schwarz 和 Johnson（1983）报道了在两纯金属晶体 A 和 B 薄膜之间非晶相的形成，并将这一过程称为“固态非晶化反应”（SSAR)。这种纯金属 A 和 B 在非晶态有一大的负混合热。他们的结果还表明，对 La 和 Au 晶体薄膜叠层而言，SSAR 的产物与在预计的反应温度下，由计算自由能相图预测的产物相同。在非晶态具有大的负混合热的假设合金系 A-B 的自由能示意图示于图 5-22。在成分为 $A_mB_n$ 时，由晶态向非晶态转变的驱动力（自由能差）应为状态（1）（即晶体 A 和 B 组元的混合物）与状态（2）（即非晶合金）之间的自由能差。当然，平衡稳定相的自由能要低于非晶合金（如图 5-22 中的金属间化合物 $A_mB_n$，即状态 3)。因此，必须存在动力学约束来抑制混合物向平衡相的转变。Schwarz 和 Johnson（1983）认为这种约束包括组元扩散能力之间的不均衡性。他们假设，如果在一组元的点阵中，只有另一种组元的原子可以运动，则此时从动力学上讲，形成非晶要比形成新的晶体容易。因为新晶体的单胞既不同于 A 也不同于 B，在形成时需要组元原子的协同运动。因此，可以认为 SSAR 的判据为：1）非晶合金有大的负混合热；2）对平衡相的形成存在动力学上的约束，它可能包括组元扩散能力之间的不均衡性。所研究的合金系基本上遵循这些判据。Johnson（1986）的综述详细介绍了关于 SSAR 方面的试验结果。

将关于 SSAR 的模型推广到由 MA 引起的非晶化是合理的。Schwarz 等（1985）和 Hellstern 及 Schultz（1986）提出，元素粉末在机械合金化时形成超细复合材料，在碾磨过程中 SSAR 就发生在这些超细复合材料中。Schwarz 等（1984）和 Atzmon 等（1984）曾通过复合材料的协同机械变形及其后的退火处理，由金属基复合材料制成了大块非晶材料。因此，可以认为，在 MA 过程中，粉末复合材料的细化及由剧烈塑性变形所导致的晶体缺陷对扩散的增强作用，使 SSAR 在不需附加热处理的条件下即可进行。Schwarz 和 Petrich（1988）通过对不同碾磨时间的粉末进行示差扫描热分析，分析了成分为 $Ni_{33}Ti_{67}$ 的 Ni 和 Ti 粉末混合物在机械合金化时的非晶化进展情况。他们发现，在机械合金化早期，非晶化是由在碾磨所产生的纯净 Ni/Ti 界面上的 SSAR 所控制的。对应于非晶相的

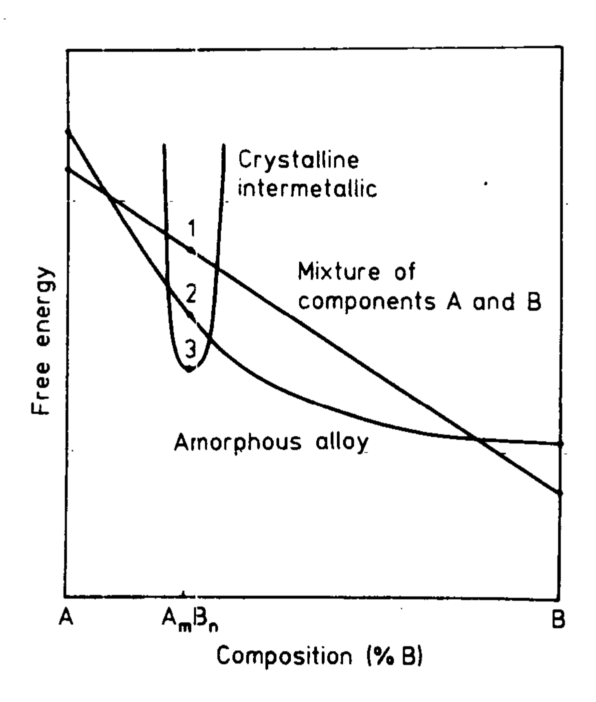



图 5-22　在非晶态具有负混合热的二元合金系 AB 的自由能-成分关系示意图

形成，在 DSC 曲线上有一放热峰。这一峰在较长时间碾磨、但试样尚未完全非晶化时消失，人们认为，在这一时刻，非晶化的速率由机械碾磨速率所控制。

·p.231·

Petzoldt（1988）用透射电子显微术研究了 Ni-Nb 合金机械合金化时的非晶化过程。他们发现，随碾磨时间的增长，首先出现晶体层状物，然后晶体层状物被非晶区包围，接着成为非晶基体中分布着小的晶体粒子，最后为完全非晶组织。这一形貌变化说明了 SSAR 可能是机械合金化时非晶化过程的主要机制。

Dolgin 等（1986）发现，$Ni_{50}Ti_{50}$，$Co_{50}Ti_{50}$和 $Fe_{50}Ti_{50}$在机械合金化时，非晶相的生长遵从时间的平方根定律。非晶相的长大速率是通过测量晶体 X 射线衍射峰的“峰值比”得到的。“峰值比”为在某一碾磨时间时粉末的衍射峰大小与未碾磨粉末衍射峰大小的比值。把峰值比与碾磨时间的平方根对应画图时，发现符合线性关系。这表明是一扩散控制的过程。在薄膜扩散偶的 SSAR 过程中，在一短暂过渡区（即有限界面区）之后，也观察到非晶相长大速率与时效时间的平方根成线性关系这一同样的规律（Johnson，1988）。

最后要指出的是，许多能发生 SSAR 的合金系在机械合金化时也能发生非晶化。

另一方面，机械碾磨时的剧烈塑性变形产生晶体缺陷，会影响机械合金化过程中晶体向非晶体转变的热力学和动力学。因此，一对一地对比扩散偶中的 SSAR 和机械合金化时的非晶化可能不会得出一般性的结论。事实上，试验结果已表明，有几种合金在机械合金化时可发生非晶化，但却不能由薄膜扩散偶中的 SSAR 发生非晶化。这些合金包括 $Nb_{50}Al_{50}$（Hellstern 等，1988），$Nb_{75}Ge_{25}$（Koch 和 Kim，1985；Bormann，1987）。对 $Nb_{75}Ge_{25}$而言，其非晶化机制可归类为机械碾磨导致的金属间化合物非晶化。因为，在机械合金化时，Nb 和 Ge 粉末首先形成 A15 型金属间化合物 $Nb_3Ge$，然后在继续碾磨时

形成非晶合金。在 Nb-Sn 系中观察到了这种现象的一个明显的例子（Kim 和 Koch，1987）。试验发现，随碾磨时间的增长，在粉末混合物的 X 射线衍射花样中，Nb 和 Sn 的衍射峰逐渐变为 A15 结构晶体的衍射峰，最后变为非晶组织的衍射花样。这表明，随碾磨时间延长，发生的反应为 $A_n+B_m \rightarrow A_nB_m$ 晶体 $\rightarrow A_nB_m$ 非晶体。这一反应实际上就是首先形成平衡的金属间化合物，然后再非晶化。

为了使平衡金属间化合物在机械碾磨（MM）时能发生非晶化，化合物晶体的自由能必须由图 5-22 中的状态（3）升高到状态（2）。

·p.232·

正如 Johnson 所指出的（Johnson，1986），在这种情况下，在初始金属间化合物中，没有化学能来驱动非晶化反应的进行。在碾磨过程中塑性变形所引起的缺陷应是化合物晶体自由能升高的原因。那么关键问题是，是什么缺陷控制着所给定的反应呢？在变形材料中，能量可以贮存在空位、间隙原子、位错、晶界和原子无序区等缺陷中。金属或合金在剧烈冷加工时，贮存在位错中的能量一般小于 1—2$kJ\cdot mol^{-1}$（如 Bever 等，1973）。在冷轧 NiTi 中，当位错密度高达约 $10^{14}cm^{-2}$时，贮存在位错中的最高能量估计为 2.2$kJ\cdot mol^{-1}$（Koike 等，1990）。这一能量与 Ni-Ti 非晶合金的晶化能接近（大约为 60%），因此认为可能会引起部分非晶化。然而，Hellstern 等（1989a）在 Ni-Ti 合金的球磨过程中并没有观察到非晶化现象，尽管 DSC 测量结果发现合金中贮存的能量高达 5$kJ\cdot mol^{-1}$。Koike 等（1990）认为球磨粉末的温度高于冷轧过程的温度。因此在冷轧时，位错聚集的可能性更大。他们认为这是产生上述差别的原因。因此，总的来讲，在球磨过程中，位错不是促进非晶化的缺陷能的主要贡献者。

变形能够导致化学无序。而化学无序是由原子位置缺陷和/或反相畴界引起的。试验结果表明，在辐照试验中，在晶体转变为非晶态之前，要经过一原子无序化过程。Okamoto 等（1988）在用带电粒子来照射 $Zr_3Al$ 时发现，在非晶化之前，长程有序参数（LRO）$S$ 下降到约 0.3。在 $Zr_3Al$，$Zr_2Al$ 和 $Nb_3Ir$ 化合物中，LRO 的丧失伴随着平均切变弹性常数的下降。Okamoto 等（1988）认为，应变和有序参数的密切关系可能是所观察到的弹性软化的原因。而且应变集中是非晶化的一个重要先决条件。Linker（1986）以前曾经指出，在注入 B 离子的 Nb 薄膜中，应变释放是非晶化的原因，他的这一应变导致非晶化的观点是基于 Egami 和 Waseda（1984）所提出的模型，这一模型考虑了局部原子尺度上的应力及原子尺寸因素的重要性。Egami 和 Waseda（1984）认为，当固溶体中较小原子（A 原子）的浓度达到临界值 $C_A^*$ 时，从拓扑学上讲固溶体晶体是不稳定的，$C_A^*$ 取决于原子尺寸比 $\gamma=R_A/R_3$，其中 $R_A$ 和 $R_B$ 是两组元原子的半径。Egami 和 Waseda 所提出的不稳定性判据是基于由原子尺寸错配所引起的应变无序存在一临界值。

化学无序引起的能量增加是金属间化合物在电子辐照时产生非晶化的重要驱动力，Luzzi 和 Meshii（1988）对这方面的试验证据进行了总结。在许多合金系中，化学无序能的大小与晶相和非晶相自由能之间的差值相当。在许多情况下，无序化也有可能是 MM 导致金属间化合物非晶化的驱动力。Seki 和 Johnson（1990）曾指出，反相畴界中所贮存的能量是 MM 导致 $CuTi_2$ 金属间化合物非晶化的重要驱动力。位错和晶界的贡献估计分别为 1$kJ\cdot mol^{-1}$和 1.6—2.9$kJ\cdot mol^{-1}$。如果晶体中所贮存的能量等于晶化时的焓变值，即为 11$kJ\cdot mol^{-1}$，则其它贮存能应当来自于反相畴界区的无序化。

尽管无序化可能作为缺陷能之源以导致有序金属间化合物在机械碾磨时的非晶化，近期有证据表明在机械碾磨时，元素和无序合金也可发生非晶化（Gaffet 和 Harmelin，1990；Jang 和 Koch，1990b）。这表明非晶化的驱动力可能来自其它类型的缺陷。

·p.233·

Gaffet 和 Harmelin（1990）近期报道 Si 在球磨时发生部分非晶化。这是纯元素通过机械碾磨产生非晶化的第一个例子。在钢制碾磨介质中碾磨时，所产生的 Fe 和 Cr 污染不超过 0.2at%，对氧的分析情况没有报道。非晶相的存在是通过 X 射线衍射分析、选区电子衍射及示差扫描热分析来确定的。通过计算机程序对 X 射线衍射谱进行了模拟，模拟的衍射谱由多项式背底和从任一 Gaussian、校正过的 Lorentz 或 Cauchy 曲线得到的一组衍射峰组成。当假设粉末组织为一种非晶相加上尺寸相同的晶粒，或为一种非晶相加上两种尺寸的晶相粒子时，试验数据与模拟结果相符。

上述数据分析表明，非晶相产生（111）峰（第一非晶相峰）及（220）和（311）之间的一个宽峰（第二非晶相峰）。在 TEM 选区电子衍射花样中可以清楚地看到这种非晶衍射花样，即围绕（111）环有一漫散射圈，在（220）和（311）之间也有一漫散射圈。

在加热时（到 1000K），DSC 曲线上有三个峰：1）应变能释放形成的放热峰，2）与非晶相有关的吸热峰，3）晶体的放热峰。Gaffet 等还注意到 Si 的点阵常数略有增大（0.1%—0.2%）。他们认为在碾磨过程中晶粒的不断细化及与之相关的 Si 的点阵常数增大是晶体向非晶体转变的原因。他们还提出，在非晶相与微晶态之间存在动态平衡关系。

Veprek 等（1982）在用化学方法气相沉积 Si 薄膜时注意到，随着晶粒尺寸的下降在 Si 中会发生晶体向非晶体的转变。当晶粒尺寸降低到 3nm 时，微晶 Si 会突然转变成非晶 Si。随晶粒尺寸下降，点阵常数增大。当晶粒由 8nm 降低到发生晶体→非晶体转变时的 3nm 时，点阵常数约增加 1%。作者提出了一关于晶粒尺寸下降时晶体 Si 自由能增加的热力学观点。他们认为，小晶粒比表面能的增加导致点阵膨胀，而点阵膨胀所产生的弹性能增加是晶体向非晶体转变的驱动力。Si 在碾磨后点阵常数仅增大 0.1%—0.2%，但是，由于此时 Si 的晶粒尺寸约为 8nm，因此，这一结果与上述由 $\Delta a_0/a_0$ 与晶粒尺寸之间的关系推出的结果还是相符的。Si 的晶粒平均大小为 8nm，但在球磨后的 Si 中却观察到了部分非晶化。这说明粉末中晶粒的尺寸不均匀，存在一些晶粒尺寸比用 X 射线测得的尺寸更小的细晶区域，在这些区域发生了晶体→非晶体转变。要搞清球磨 Si 中发生的有趣现象，还需进行更详细的 TEM 分析。

在球磨有序金属间化合物 $Ni_3Al$ 时，得到了与球磨 Si 时相似的结果。Jang 和 Koch（1990b）研究了 $Ni_3Al$ 有序金属间化合物的组织随碾磨时间的变化。与在 5.6.2 节中所介绍的一样，随碾磨时间的延长，LRO 参数 $S$ 单调下降，5h 后 $S=0$（见图 5-20）。

·p.234·

用透射电子显微术来研究碾磨较长时间后粉末中的显微组织。在这些粉末的 X 射线衍射分析结果中仍出现晶相花样但峰较宽。如果将 Scherrer 公式应用于主要 X 射线衍射峰宽度的计算，则有效散射长度随碾磨时间增长而下降，并最终达到饱和值约 8nm。在碾磨时间大于 5h 后，得到细晶组织。图 5-23 为碾磨 23h 试样中的显微组织。选区电

子衍射花样明显为晶体特征，且微晶相的直径大约在2—4nm。在碾磨更长时间的试样中（如50h）大部分仍为这种微晶组织，但一些区域的形貌及选区电子衍射花样表现为非晶相结构，见图5-24。面心立方无序$Ni_3Al$固溶体在碾磨时的组织变化是由胞状位错结构的形成和细化控制的。这种胞状位错结构不断细化并最终达到纳米尺寸。有人认为，在某些区域，当晶粒直径小于2nm时，晶界可以提供晶体→非晶转变所需的能量。将晶界界面自由能的计算值与$Ni_3Al$的面心立方晶相和非晶相自由能差值做对比，发现二者相近，即与上述观点相符。

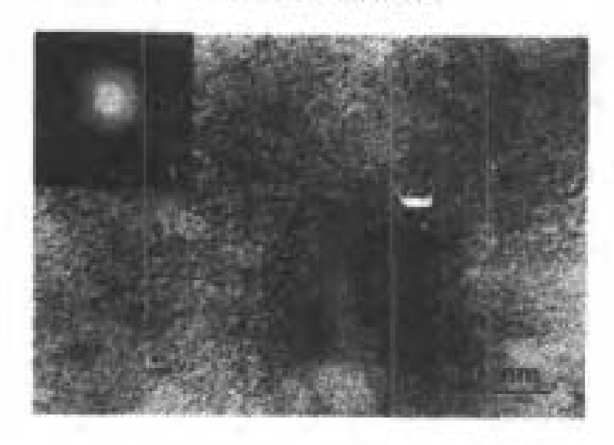


图5-23 $Ni_3Al$粉末在碾磨23h后的TEM明场像（Jang和Koch，1990b）

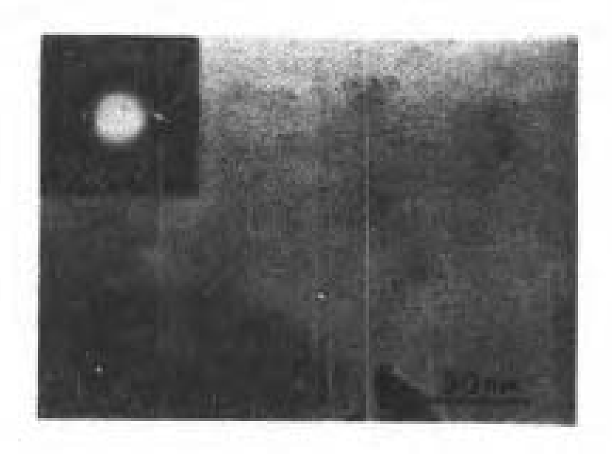


图5-24 $Ni_3Al$粉末在碾磨50h后显微组织的TEM明场像（Jang和Koch，1990b）

Si和$Ni_3Al$在球磨时产生的结果有如下相似之处：

1. 两个系统都达到了非晶和微晶组织之间的两相亚稳平衡。

2. 观察到的主要缺陷为细晶组织，即晶界。

3. 当晶粒尺寸低于某一临值后，晶界面积，也即晶界能的增加可以做为晶相→非晶相转变的驱动力。

·p.235·

尽管衍射分析总是发现新的"非晶"材料，其实，人们经常没能搞清"真正的"非晶相，即连续的非周期性结构与微晶组织之间的关系。在对这类"非晶"组织的衍射试验中，所测量到的是散射强度而不是产生散射的相。这些数据的傅里叶变换只能给出组织的辐射分布函数，但这不能单一地确定出原子的位置。为了确定出组织的性质，试验得到的辐射分布函数必须与所涉及到组织模型的辐射分布函数计算值做比较（Cargill，1975）（如微晶相与连续随机密堆结构之间）（见第9卷第4章4.2.1.1节）。尽管大部分非晶金属合金的衍射花样与连续随机密堆结构模型相符（Cargill，1975），但也有与微晶组织相符的报道（如Wagner等，1968）。新的无序材料仅是"微晶"，还是"真的"非晶相，这一问题对用球磨方法合成的合金来说特别重要。因为无序结构的变化经常涉及随碾磨时间延长衍射峰宽化这一问题（Koch等，1983；Politis，1985）。这表明随碾磨时间延长，晶粒破碎，并可导致微晶组织的形成。

然而，Lee等（1988b）近期表明，在试验误差范围内，由快速凝固、质子辐照和机械合金化制备的$Cu_{50}Zr_{50}$非晶合金的短程原子分布是相同的。在用X射线对用上述方法制备的非晶合金进行分析时发现，其约化干涉函数及约化原子分布函数相似。上述结论

就是据此得出的。

此外，扩展X射线吸收细组织（EXAFS）光谱分析清楚地表明，用机械合金化方法制备的非晶NiNb合金，在原子尺度上是非晶的（Nasu等，1990）。

用热分析方法所确定的玻璃化转变温度 $T_g$ 的出现，是液态状的、"真正"非晶相的有力证据。Schwarz等（1985）报道了在用机械合金化方法非晶化了的 $Ni_{32}Ti_{68}$ 合金中存在玻璃化温度。类似地，Weeber及其同事（Weeber等，1987；Weeber和Bakker，1988）报道了在用机械合金化制备的 $Ni_{1-X}Zr_X$ 合金中存在 $T_g$。示差扫描热分析清楚地表明，在出现大的晶化放热峰之前，出现 $T_g$ 的吸热峰。如果将用MA和MM制备的 $Cu_{1-X}Zr_X$ 非晶合金中的铁和氧杂质考虑在内，则其 $T_g$ 值与快速凝固非晶材料的 $T_g$ 值基本上相同。

除上述关于用MA/MM制备的非晶合金特征的证据之外，人们发现，用MA制备的非晶合金的物理性质也与用快速凝固制备的同样成分合金的物理性质相同（Schultz和Hellstern，1987；Hikata等，1988）

这一证据表明，用MA或MM制备的非晶合金可以是"真正"的非晶相而不是微晶组织，即它们与金属玻璃无区别。

·p.236·

将球磨导致的非晶化过程分为两类使我们分析问题很方便：1）"MA"——以自由能降低为驱动力的材料传输和非晶化，这一过程类似于SSAR；2）"MM"——在变形过程中产生的缺陷导致单相材料（元素或化合物）的自由能增加。在具有负混合效应的元素混合粉末的非晶化过程中，"MA"部分必然占主导地位，尽管"MM"效应总也存在。对元素或化合物而言，只存在单一的"MM"机制。对具有正混合热效应的元素粉末混合物而言，"MM"比"MA"更重要，这一方面可能有例子。Fukunaga等（1990）的近期工作表明，Cu-Ta粉末在球磨时可以发生部分非晶化，尽管这是一混合热为正的非互溶合金系。为了达到完全非晶化，需要有铁污染（4—5at%Fe）。但是，用Cu-Be球和容器碾磨时，仍会导致部分非晶化。作者认为在这种情况下"MM"机制必然占主导地位。

关于MA和MM所引起的非晶化，人们提出了一些概括性的机制，并且有许多试验证据支持，然而，关于这些机制的详细之处，尚有许多不明确的地方。Gerl和Cuilmin（1990）近期总结了这几种固态反应所导致的非晶化。在他们的综述中包括了MA/MM所导致的非晶化，并且讨论了几种非晶反应的共同之处，他们指出，尽管在用不同方式产生的非晶化过程中，可以跟踪材料的物理状态，所观察到的物理参数 $F$（$F$ 可以是电阻率，体积变化、焓等）似乎随材料的扰动 $\delta$ 而变化，如图5-25所示。相对适度的扰动 $\delta_1$（对MA/MM而言为碾磨时间）足以使 $F$ 值接近饱和，此时开始非晶化过程。在扰动达到 $\delta_2$ 时，非晶化结束（或非晶相与晶相之间的平衡结束）。这表明从晶相向非晶相的转变是缓慢的，类似于熔化过程中的一级形核与长大现象。实际上，Cahn和Johnson（1986）已讨论了在包括熔化、有序-无序及固态非晶化（包括MA/MM）的几种转变过程中与"无序"形核相同的现象。尽管人们认为MA/MM所导致的非晶化通常是一形核及长大过程，Johnson（1986）提出了一个令人感兴趣的晶态不稳定化理论，认为在某些情况下晶态不稳定化通过均匀转变进行，并把这一均匀转变定义为"切应变调幅"。

正如以前关于快速凝固的研究一样，球磨反应的复杂性及试验参数的数量之多，使

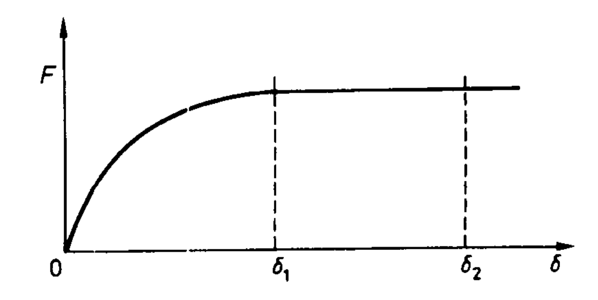



图 5-25 物理参数 $F$（$P$，$\Delta V/V$，$\Delta H$，…）的变化与材料扰动（碾磨时间、辐射过程的 d.p.a.，LRO 参数…）之间的函数关系

得很难对不同研究工作者之间的结果进行比较。如果能制造一个动能和温度可控的特殊碾磨机，则会对此有很大帮助（Gaffet，1990）。更好地控制试验参数及进行新的理论探索（Martin 和 Gaffet，1990；Beke 等，1990）将会使我们更好地理解 MA/MM 所导致非晶化过程中复杂而有趣的现象。

### 5.6.4 机械碾磨产生的非晶合金晶化

在球磨导致许多晶体材料非晶化的同时，也有少数关于碾磨导致非晶相晶化的报道。Eckert 等（1988）报道指出，如果碾磨强度，即动能太高，在较低碾磨强度时非晶化了的 Zr-Ni 合金将会再出现晶相结构。有人认为由碾磨介质动能提高所导致粉末温度的增加是如此之大，以致于使得原位晶化/或晶相化合物的直接形成能够发生，即在足够高的温度下，平衡相形成的动力学约束被去掉了。

Matsuki 等（1988）报道了在用旋转式球磨机对 Nb 和 Sn 粉末进行机械合金化时也存在类似的结果。当转动速度为 180rpm 时，平均成分为 $Nb_3Sn$ 的混合粉末在碾磨 24h 后出现非晶组织。然而，当旋转速度达到 250rpm 时，却形成 A15 型 $Nb_3Sn$ 平衡相晶体。人们认为在较高旋转速度时，粉末的温度升高。Kimura 和 Kimura（1990）测量了用 MM 导致 NiTi 非晶化时所用碾磨机的温度。当碾磨速度为 450rpm 时碾磨机的温度上升并稳定在约 180℃。在这一旋转速度和温度下，产物为晶相，而在较低旋转速度和温度下碾磨时（例如 300r/min，100℃）则得到非晶组织。180℃比 NiTi 的晶化温度要低几百度，但粉末表面的温度可能要高于碾磨机的宏观温度，并有可能达到 NiTi 的晶化温度。

Mizutani 和 Lee（1990）用行星式球磨机对 Ni 和 Zr 元素粉末进行了碾磨。当碾磨瓶的等效旋转速度为 710rpm 时，碾磨瓶表面的温度≤150℃。碾磨 5h 后将粉末取出进行分析，发现成分为 20at%－80at% Zr 的合金发生非晶化。将成分为 $Ni_{30}Zr_{70}$，$Ni_{50}Zr_{50}$ 和 $Ni_{70}Zr_{30}$ 的合金进行碾磨，当碾磨时间超过其完全非晶化所需时间后出现晶化现象。这种晶化现象是由碾磨介质或空气污染造成的，氧污染是富 Zr 的 $Ni_{30}Zr_{70}$ 合金（这种合金出现晶化所需碾磨时间最短）晶化的原因，而对富 Ni 的 $Ni_{70}Zr_{30}$ 非晶粉末而言，当 Fe 和 Cr 浓度超过一临界值后，将会使 Zr 的浓度超出玻璃态形成范围，导致 $Ni_{70}Zr_{30}$ 合金的晶化。如果碾磨不停止且不打开碾磨瓶取试样，则 $Ni_{30}Zr_{70}$ 合金不会发生晶化现象，这说明污染是控制晶化的因素而不是温度。

·p.238·

Petzoldt 等（1989）在球磨平均成分为 $Ni_{61}Zr_{39}$ 和 $Ni_{78}Zr_{22}$ 的 Ni-Zr 金属间化合物的混合

物时，观察到了一有趣的组织转变顺序。组织随碾磨时间延长的变化顺序为：金属间化合物晶体混合物→非晶相→非晶相＋亚稳晶相→非晶相。这一转变顺序出现在 $Ni_{78}Zr_{22}$ 合金中。$Ni_{61}Zr_{39}$ 则表现出另一"可逆"的顺序，即非晶相↔非晶相＋最后形成非晶组织的亚稳相。没有发现亚稳晶相。非晶相的 X 射线衍射峰漂移及 DSC 测量到的晶化温度高低表明非晶相富 Zr。因此可认为亚稳晶相富 Ni。作者根据各相的自由能曲线，讨论了非晶相↔亚稳相这一"可逆"转变，但他们没有报道污染的情况。

Trudeau 等（1990）近期研究了球磨导致非晶相，即用甩带法制备的 Fe 基金属玻璃的组织变化情况。被碾磨非晶金属玻璃的成分为 $Fe_{66}Co_{18}Si_1B_{15}$（Metglas 2605Co）和 $Fe_{78}Si_9B_{13}$（Metglas 2605 S-2）。在球磨时这两种合金都发生晶化，但含 Co 合金所需碾磨时间短。含 Co 合金的晶化温度（441℃）低于 2605 S 合金（553℃），球磨会产生局部加热现象，使得粉末达到晶化温度。很明显，晶化温度低的合金在碾磨时更不稳定。然而，他们将 Co 或 Ni 粉末加入到 2605S 合金中，并对混合物进行碾磨使 Co 或 Ni 合金化，并进入到非晶合金中。他们发现，Co 的加入导致非晶合金快速完全晶化，而 Ni 的加入却使非晶组织变得更稳定，在碾磨时间最长时（24h）也不发生晶化。这一点很重要，因为加入 Ni 的合金的晶化温度（375℃）比两种原始合金的都低，而这两种合金在碾磨时都可完全晶化。这一结果表明，在碾磨过程中产生加热现象使粉末达到晶化温度可能不是试验中所观察到的晶化现象的原因。

Gaffet（1990）改变其精心控制的试验用行星式球磨机碾磨瓶的温度，发现温度从室温变化到 200℃时，$Ni_{10}Zr_{90}$ 粉末的碾磨产物不变。然而，改变机械碾磨参数，即改变圆盘和碾磨瓶支架的旋转速度，却能改变粉末的最后组织。

在碾磨非晶组织时，从热力学上讲，非晶相总是趋于形成更稳定的晶相和平衡晶相组织。在球磨时发生非晶→晶相转变意味着转变动力学受球磨影响。杂质的引入，即化学成分的改变及局部温度的升高都有可能增加晶化的驱动力。然而，这些效应并没有在上面引用的每个试验中都出现，使得我们不能完全搞清非晶→晶相的转变机制。或许碾磨会在非晶合金中产生"缺陷"，如增加非晶合金中的自由体积，这会加速扩散，因此也加速晶化过程。

### 5.6.5 机械碾磨产生的反混合反应

如果球磨产生缺陷所引起的自由能增加能导致平衡晶相非晶化，则碾磨也可能会导致其它亚稳组织的形成。

·p.239·

Loeff 等（1990）曾对成分为 $La_{43}Ni_{57}$，$La_{34}Ni_{66}$，$La_{38}Co_{62}$，$La_{40}Co_{60}$，$La_{50}Ag_{50}$ 及 $Ls_{45}Ag_{55}$ 的合金进行过球磨。碾磨前粉末中含有平衡相，如在 $La_{43}Ni_{57}$ 中有 $LaNi + La_2Ni_3$ 金属间化合物。在碾磨 100—200h 后，所有的合金都表现出同样的转变行为，即反混合成元素组元的混合物。例如，$LaNi + La_2Ni_3 \rightarrow \beta\text{-}La + Ni$。β-La 点阵常数的测量值与文献中介绍的相同（在误差范围之内）。文献认为，正如平衡相图所示，Ni 和 La 之间的固溶度有限。其它合金在碾磨时也出现同样的结果，即分别生成元素 β-La 和 Ni，Co 或 Ag。X 射线衍射峰宽化试验确定出元素粉末混合的粒子尺寸为 10—20nm。作者估计储存在这些合金中的焓大约为 $50kJ \cdot mol^{-1}$（以 $Pd_{49}Zr_{51}$ 的非晶化为例），这一焓变值可使晶态平衡

相的焓值高于亚稳反混合反应所需的值（反混合时的混合焓为0）。

为证实这些观点及进一步探讨这些有趣现象的一般规律，还需要进行更多的工作。

### 5.6.6 机械合金化/碾磨制备的纳米晶材料

Gleiter及其同事（Gleiter和Marquardt，1984；Birringer等，1984；Gleiter，1989）首次研究了纳米尺寸的晶态材料，即纳米晶材料。这些材料是晶粒直径在2—10nm的多晶体，因此含有大量晶界区域。且这些晶界明显是由随机位向的大角度晶界组成的。第一个纳米材料是通过材料在高纯惰性气氛中蒸发并沉积，然后在超高真空中压实而制备出来的（Birringer等，1984）。Schaefer等总结了这类独特材料的组织和性能（Schaefer等，1988；Karch等，1987；Horvath等，1987）。

近期的研究表明，纳米晶材料也可通过元素粉末（Hellstern等，1989a；Fecht等，1990；Gaffet和Harmelin，1990）、金属间化合物粉末（Hellstern等，1989a；Hellstern等，1989b；Jang和Koch，1990b）、或非互溶合金系粉末（Schlump和Grewe，1989；Shingu等，1988；Koch等，1989）的球磨来合成。Fecht等（1990）用球磨的方法在多种b.c.c.和h.c.p.金属元素粉末中制备出了纳米晶组织。透射电镜分析表明，随碾磨时间增长，切变带内位错的胞状组织转变成随机位向的纳米晶组织。电子衍射分析表明，在含有位错胞/小角晶界的粉末组织中存在变形织构。经较长时间碾磨后，织构消失，取而代之的是近于随机分布的织构，此时粉末的组织为具有大角晶界的纳米晶。Jang和Koch（1990c）的试验结果表明，对用球磨方式制备的纳米晶Fe而言，其硬度随晶粒尺寸的下降而增大。硬度与（晶粒直径）$^{1/2}$的关系符合Hall-Petch公式。

许多材料都可用球磨方式来合成纳米晶材料。但对这类纳米晶材料的稳定性和性能尚没有系统的研究。球磨应当是生产大量纳米晶材料的一个实用的方法。

·p.240·

### 5.6.7 机械合金化制备的准晶材料

Shechtman及其同事（Shechtman等，1984）发现一Al-Mn相表现出明锐的二十次对称衍射花样，这一发现在材料研究领域引起了对这类“准晶相”的很大兴趣。尽管已发现了几种稳定的准晶相，但大部分已知准晶相在热力学上都是亚稳的。准晶相通常是用快速凝固（Shechtman等，1984）、离子束混合（Follstaedt和Knapp，1988）方法制备或由非晶相转变而成（Poon等，1985）。

Ivanov等（1989）和Eckert等（1989），用机械合金化方法分别在Mg-Zn-Al，Mg-Cu-Al和Al-Cu-Mn合金中合成了二十面体准晶相。Ivanov等（1989）发现二十面体准晶相的成分为$Mg_3Zn_{5-x}Al_x$，（其中$X=2—4$）和$Mg_{32}Cu_8Al_{41}$，其结构与用快速凝固方法制备的二十面体相相同。Ivanov等（1989）认为在机械合金化过程中二十面体准晶相的形成归因于变形引入的缺陷。Eckert等（1989）在对成分为$Al_{65}Cu_{20}Mn_{15}$的元素组元进行机械合金化后，观察到了二十面体准晶相的形成。他们认为正如元素组分粉末在机械合金化时的非晶化一样，在机械合金化时二十面体准晶相的形成是由于组元之间的互扩散引起的。这两组研究工作者都认为用机械合金化方法合成准晶相的优点是可能生产出大量的准晶粉末，这些粉末可以压实成块状材料用以进行物理性能研究或潜在的技术应用。

Ivanov等（1989）事实上的确已通过冲击波压实方法将准晶粉末压实成直径为12mm，高度为10mm的小圆柱，且在圆柱中仍保持准晶组织。

## 5.7 机械合金化引起的化学反应

在文献中关于机械合金化导致原始组元发生化学反应的报道不多。

Schaffer和McCormick（1989a，b）及McCormick等（1990）用机械合金化方法研究了金属氧化物与活泼金属粉末在一起碾磨时的还原过程。例如，用SPEX振动碾磨机在甲苯环境中碾磨CuO和Ca粉末。对碾磨瓶的温度测量表明，开始时反应进行得较慢，在600s后反应速度一直增加，到6000s时反应完成。用X射线衍射研究了反应的进行过程。结果表明，碾磨时间长于6000s后，CuO与Cu主要衍射峰面积的比值趋于零，这与温度测量的结果一致。因此，机械合金化导致 $CuO + Ca \rightarrow Cu + CaO$（$\Delta H = 473kJ \cdot mol^{-1}$）反应的进行。如果在没有甲苯，即"干"环境中碾磨Ca + CuO粉末时，在刚开始时，碾磨瓶的温度慢慢升高，但在360s后，温度突然上升140K，然后又相对较慢地降低。温度上升的瞬时性表明发生了燃烧反应。在机械合金化时反应的自燃现象可能是由于较大的负反应焓所致（$-473kJ \cdot mol^{-1}$）。

·p.241·

Schaffer和McCormick（1989）应用反应物的平均热容及熔化焓，计算了绝热条件下温度的上升值，得到的结果约为4000K。这比自燃反应所需的≈2300K要高很多。在一些反应中也观察到了类似的燃烧反应，如：

$$CuO + Mg \longrightarrow Cu + MgO$$

$$Fe_2O_3 + 3Ca \longrightarrow 2Fe + 3CaO$$

$$2V_2O_5 + 5Ti \longrightarrow 4V + 5TiO_2$$

他们还发现，将CuO，ZnO和Ca在一起碾磨时，会导致氧化物的还原，而且当起始氧化物的比例相等时，形成β′-CuZn。这些还原反应可以在工业上用以生产金属和合金粉末。

Suryanarayana等（1990）提出了一种用机械合金化制备TiAl金属间化合物的新方法。他们将 $Al_3Ti$ 和 $TiH_2$ 在一起碾磨，使发生 $Al_3Ti + 2TiH_2 \longrightarrow 3TiAl + 2H_2\uparrow$ 的反应。碾磨时这一反应不能完成（碾磨52h后得到55Vol%TiAl），但在热等静压固结后TiAl可达95Vol%。

## 5.8 小　　结

高能球磨是一种加工方法，它在近期引起了人们的很大兴趣。近年来，用机械合金化方法制备的ODS合金已开始商业化，而且对高能球磨可作为非平衡加工工艺，特别是对MA或MM导致的固态非晶化，进行了"学术"上的探讨。用球磨方法还合成了其它亚稳组织，如准晶相、纳米晶材料和无序金属间化合物等。对MA/MM过程力学和物理学的理解还处在发展的早期阶段。碾磨设备及对应加工参数的多样性，使得在不同试验室得出的结果之间进行对比较复杂。近期制造的、专门为试验而设计的碾磨机，可以

很好地控制碾磨能量、温度、气氛等，应当能对我们搞清碾磨过程的物理现象提供帮助。

为了最大限度地发挥其应用潜力，碾磨后的粉末制品需固结成大块状。至今，在具有亚稳组织的 MA/MM 粉末产物的固结方面只进行了初步试验。对固结后如何保持所需的亚稳组织及块状材料机械和物理性能的研究是一富有成果的领域，留待进一步深入探索。

·p.241·

## 5.9 致　　谢

作者向那些提供他们近期工作预印本的所有研究工作者表示感谢。作者关于机械合金化/碾磨方面的工作得到了美国海军研究办公室（U.S.Office of Naval Research）（合同：N-0001-84-K-0253）及美国自然科学基金会（U.S.National Science Foundation）（合同 DMR-8318561 和 DMR-8620394）的支持。

## 5.10 参考文献

Anders, F. J., Jr, U. S., Patent No. 3159 908, issued 8. Dec. 1964.

Anders, F. J., Alexander. G. B., Wartell. W. S. (1962). *Metal Progress* 82, 88.

·p.242·

Arnhold, V., Hummert. K. (1989), in: *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*; Arzt, E., Schultz, L. (Eds.), Oberursel: DGM Informationsgesellschaft: p. 263.

Arzt, E. (1989), in: *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*: Arzt E.. Schultz. L. (Eds.), Oberursel: DGM Informationsgesellschaft: p. 185.

Arzt, E., Schultz, L. (Eds.), (1989). *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*; Oberursel: DGM Informationsgesellschaft.

Atzmon, M. (1990), in: *Solid State Powder Processing* Clauer, A. H., de Barbadillo, J. J. (Eds.), Warrendale (PA): TMS-AIME. p. 173: *Phys Rev. Lett*. 64, 487.

Atzmon, M., Verhoeven, J. D., Gibson, J. D., Johnson, W. L. (1984), in: *Rapidly Quenched Metals*: Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.), Amsterdam: North-Holland. p. 1561.

Beke, D. L., Bakker, H., Loeff, P. I. (1990), *J. Phys. France* (*Colloques*) 51, C4—63.

Beke, D. L., Loeff, P. I., Bakker, H., *Acta Metall. et Mater.*, to be published.

Benjamin, J. S. (1970), *Metall. Trans*. 1, 2943.

Benjamin, J. S. (1976), *Sci. Amer*. 234, 40.

Benjamin, J. S., Bomford, M. J. (1977), *Metall. Trans*. 8A, 1301.

Benjamin, J. S., Schelleng, R. D. (1981), *Metall. Trans*. 12A. 1827.

Benjamin, J. S., Volin, T. E. (1974), *Metall. Trans*. 5, 1929.

Benjamin, J. S., Volin, T. E., Weber, J. H. (1974), *High Temperatures-High Pressures*. 6, 443.

Benn, R. C., Benjamin. J. S., Austin. C. M. (1984), in: *High Temperature Alloys: Theory and Design*: Stiegler, J. O. (Ed.), Warrendale (PA). TMS-AIME; p 419.

Benn, R. C., Mirchandani, P. K., Watwe, A. S. (1988), *APMI Proc*, *Modern Developments in Powder Metallurgy* 18, 479.

Benn, R. C., Mirchandani, P. K., Watwe, A. S. (1990), in: *Solid State Powder Processing*: Clauer, A. H., de Bar-

badillo, J. J. (Eds.), Warrendale (PA): TMS-AIME; p. 157.

Bever, M. B., Holt, D. L., Titchener. A. L. (1973). *Prog. Mater. Sci.* 17, 1.

Birringer, R., Gleiter, H., Klein. H. P., Marquardt, P. (1984), *Phys. Lett. A* 102, 365.

Black, S. A. (1979), *Development of Supercorroding Alloys for Use as Timed Releases for Ocean Engineering Applications*. Civil Eng. Lab. (Navy). Port Hueneme (CA). p. 40.

Bloch, J. (1962), *J. Nucl. Mater* 6, 203.

Bormann, R. (1987), Private communication. GKSS Research Center. Germany.

Burgio, N., Iasonna, A., Magini, M., Martelli, S., Padella, F. (1991), *Nuovo Cimento*. in press.

Cahn, R. W., Johnson, W. L. (1986), *J. Mater. Res.* 1. 724.

Cargill, G. S. III (1975): *Solid State Physics* 30: Ehrenreich. H.. Seitz. F.. Turnbull. D. (Eds.). New York: Academic Press. p. 227.

Carslaw, H. S., Jaeger, J. C. (1959), *Heat Conduction. in Solids*; New York: Oxford University Press. p. 255.

Caton, R. (1985), *J. Less Common Metals*. 109. 9.

Clauer, A. H., de Barbadillo J. J. (Eds.). (1990). Solid *State Powder Processing*: Warrendale (PA) . TMS-AIME.

Cline, C. F., Hopper, R. W. (1977), *Scripta Metall*. 11, 1137.

Coolidge, W. D. (1910), *Proc. Am. Inst. Elec. Eng*. 961.

Courtney, T. H., Maurice, D. R. (1990), *Solid State Powder Processing*: Clauer, A. H., de Barbadillo, J. J. (Eds.): Warrendale. PA: The Minerals. Metals and Materials Society. P. 3.

Davis, R. M. (1987), *M. S. Thesis*. North Carolina State University. Raleigh (NC).

Davis, R. M., Koch, C. C. (1987), *Scripta Metall*. 21, 305.

Davis, R. M., McDermott. B. T., Koch, C. C. (1988), *Metall. Trans.* 19A, 2867.

de Boer F. R., Boom, R., Mattens. W. C. M., Miedema. A. R., Nissen. A. K. (1988): *Cohesion in Metals*: Amsterdam: North-Holland. p. 391.

Dolgin, B. P., Vanek, M. A., McGory. T., Ham, D. J. (1986), *J. Non-Cryst. Solids* 87, 281.

Duerden, I. J., Hume-Rothery, W. (1966), *J. Less Common Metals* 11, 381.

Eckert, J., Schultz, L., Hellstern, E. (1988), *J. Appl. Phys*. 64. 3224.

Eckert, J., Schultz, L., Urban, K. (1989), *Appl. Phys. Lett*. 55. 117.

Edelin, G. (1979), *Acta Metall*. 27, 455.

Edgar, J. K. (1949), *Trans. AIME* 180, 225.

Egami, T., Waseda, Y. (1984), *J. Non-Cryst. Solids* 64, 113.

Ermakov, A. E., Yurchikov, E. E., Barinov, V. A. (1981), *Phys. Met. Metall*. 52, 50.

Ermakov, A. E., Barinov, V. A., Yurchikov, E. E. (1982), *Fiz. Metal. Metalloved*. 54, 50.

Follstaedt, D. M., Knapp, J. S. (1988), *J. Less Common Metals* 140. 375.

Froes, F. H., de Barbadillo, J. J. (Eds.), (1990): *Structural Applications of Mechanical Alloying*, Materials Park (OH): ASM Int.

Fu, Z., Fecht, H. J., Johnson, W. L. (1990), *MRS Symposium Proceedings*, Vol. 186.

Gaffet, E. (1989), *Mater. Sci. and Eng. A* 19, 185.

Gaffet, E. (1990), *Materials Science and Engineering A*.

Gaffet, E., Harmelin, M. (1990), *J, Less Common Metals*. 157, 210.

Gaffet, E., Gaspard, J. -P. (1990), *J. Phys France (Colloques)*. 51. C. 4—205.

Gerl, M., Guilmin, P. (1990), in: *Diffusion in Materials*: Laskar et al. (Ed.) Norwell (MA): Kluwer Academic Publishers. p. 625.

Gilmann, P. S., Benjamin (1983), *Ann. Rev. Mater. Sci*. 13, 279.

Gilman, P. S., Nix, W. D. (1981), *Metall Trans*. 12A . 813.

Gleiter, H. (1989), *Prog. Mat. Sci*. 33. 223—315.

Gleiter, H., Marquardt, P. (1984), *Z. Metallkd*. 75, 263.

Green, M. L., Coleman, E., Bader. F. E., Sproles, E. S. (1984), *Mater. Sci. Eng.* 662. 231.

Gross, S. S. (1988), *M. S. Thesis* North Carolina State Univ., Raleigh (NC). p. 67.

Hansen, M. (1958), *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., New York: McGraw-Hill, p. 1049.

Harris, C. C. (1967), *Trans. Soc. Min. Eng.* 238, 17.

Heilmann, P., Clark, W. A. T., Rigney, D. A. (1983), *Acta Metall.* 31, 1293.

Hellstern, E., Schultz, L. (1986), *Appl. Phys. Lett.* 48, 124.

Hellstern, E., Schultz, L., Bormann, R., Lewe, D. (1988), *Appl. Phys. Lett.* 53. 1399.

Hellstern, E., Fecht, H. J., Fu, Z., Johnson, W. L. (1989a), *J. Appl. Phys.* 65, 305.

Hellstern, E., Fecht, H. J., Garland, C., Johnson. W. L. (1989b), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 132, 139.

Hikata, A., McKenna, M. J. Elbaum, C. (1988), *J. Appl. Phys.* 65, 305.

Horvath, J., Birringer, R., Gleiter, H. (1987), *Solid State Commum.* 62, 319.

Huang, B., Tokizane, N., Ishihara, K. N., Shingu, P. H., Nasu, S. (1990), *J. Non-Cryst, Solids* 117/118, 688.

Inoue, A., Masumoto, T. (1989), in: *New. Materials by Mechanical Alloying Techniques*: Arzt. E. Schultz, L. (Eds.), Oberursel: DGM Informationsgesellschaft, p. 327.

Irmann, I. R. (1952). *Metallurgia*, 46, 125.

Ivanov, E., Konstanchuk, I., Stepanov, A., Boldyrev, V. (1987), *J. Less Common Metals* 131, 25.

Ivanov, E., Grigorieva, T., Gdubkova, G.. Boldyrev, V., Fasman, A. B., Mikhailenko, S. D., Kalinina, O. T. (1988), *Mater. Lett.* 7, 51.

Ivanov, E. Yu., Konstanchuk, I. G., Bokhonov, B. D., Boldyrev, V. V. (1989), *Reactivity of Solids* 7, 167.

Jang, J. S. C., Koch, C. C. (1988), *Scripta Metall.* 22, 677.

Jang, J. S. C., Koch, C. C. (1989), *Scripta Metall.* 23, 1805.

Jang, J. S. C., Koch, C. C. (1990a), *J. Mater, Res.* 5, 325.

Jang, J. S. C., Koch, C. C. (1990b), *J. Mater. Res.* 5, 498.

Jang, J. S. C., Koch, C. C. (1990c), *Scripta Met. et Matcr.* 24, 1599.

Jang, J. S. C., Donnelly, S. G., Godavarti. P.. Koch. C. C. (1988), *Int. J. Powder Met.* 24, 315.

Jangg, G., Kutner, F., Korb. G. (1975), *Aluminun* 51, 641.

Jatkar, A. D., Schelleng. R. D., Donochie, S. J. (1985), in: *Metal-Matrix Carbon and Ceramic-Matrix Composites*: Buckley, J. D. (Eds.) NASA CP2406, p. 119.

Johnson, W. L. (1986), *Prog in Mater, Sci.* 30, 81.

Johnson, W. L. (1988), *Mater, Sci. and. Eng.* 97, 1.

Karch, J., Birringer, R., Gleiter, H. (1987), *Nature*, 330, 556.

Kim, M. S.. Koch, C. C. (1987), *J. Appl. Phys.* 62, 3450.

Kimura, H., Kimura, M. (1990), in: *Solid State Pawder Processing*: Clauer, A. H., de Barbadillo, J. J. (Eds.), Warrendale (PA): TMS-AIME, p. 365.

Koch, C. C. (1987), *Mat. Res. Symp. Proc.* 81. Materials Pittsbursh (PA): Research Society. p. 369.

Koch, C. C. (1989), *Annu. Rev. Mater. Sci.* 19, 121.

Koch, C. C., Kim, M. S. (1985), *J. Physique* 46, C8—573.

Koch, C. C., Cavin, O. B., McKamey. C. G., Scarbrough. J. O. (1983), *Appl. Phys. Lett.* 43, 1017.

Koch, C. C., Jang, J. S. C., Gross, S. S. (1989), *J. Mater. Res.* 4, 557.

Koike, Jr., Parkin, D. M., Nastasi, M. (1990), *J. Mater. Res.* 5, 1414.

Konstanchuk, I., Ivanov, E., Pezat, M., Darriet, B., Boldyrev, W., Hagenmuller, P. (1987), *J. Less Common Metals* 131, 181.

Kubaschewski, O. (1982), *Iron-binary Phase Diagrams*, Berlin: Springer-Verlag. p. 59.

Kuhn, W. E., Friedman, I. L., Summers, W., Szegvari, A. (1985): *ASM Metals Handbook Vol, 7. Powder Metallurgy*. Metals Park (OH): ASM. pp. 56—70.

Kumar, K. S. (1990), in: *Solid State Powder Processing*; Clauer. A. H., de Barbadillo. J. J. (Eds.), Warrendale

(PA): TMS-AIME, p. 315.

Kumar, K. S., Mannan, S. K. (1989), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 133, 415.

Larson. J. M., Luhman, T. S., Merrick, H. F. (1977), in: *Manufacture of Superconducting Materials*: Meyerhoff, R. W. (Ed.), Metals Park (OH): ASM. p. 155.

Lawn, B. R., Evans, A. G. (1977), *J. Mater. Sci*, 12, 2195.

Lee, P. Y., Koch, C. C. (1987), *J. Non-Cryst. Solids*, 94, 88.

Lee, P. Y., Koch, C. C. (1988), *J. Mat. Sci.*, 23, 2832.

Lee, D., Cheng, J., Yuan, M., Wagner, C. N. J., Ardell, A. J. (1988a), *J. Appl. Phys.* 64, 4772.

Lee, P. Y., Jang, J., Koch, C. C. (1988b), *J. Less Common Metals* 140, 73.

Lee, C. H., Mori, M., Mizutani, U. (1990), *J. Non-Cryst. Solids* 117/118, 733.

Lenel, F. V., Ansell, G. S., Nelson, E. C. (1957), *Trans. AIME* 209, 117.

Leenard, R., Koch, C. C. (1990), unpublished research, North Carolina State University.

Linker, G. (1986), *Solid State Comm.* 57, 773.

Loeff, P. (1990), Ph. D. Thesis, University of Amsterdam.

Loeff, P. I., Bnkker, H., de Boer, F. R. (1989), in: *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*: Arzt, E., Schultz, L. (Eds.), Oberursel: DGM Informationsgesellschnft. p. 119.

Lundin, C. E., Yamamoto, A. S. (1966), *Trans. AIME* 236, 863.

Luzzi, D. E., Meshii, M. (1987), *Res. Mechanica* 21, 207.

Luzzi, D. E., Meshii, M. (1988), *J. Less Common Metals* 140, 193.

Martin, G., Gaffet, E. (1990), *J. Phys. France. (Colloques)* 51, C 4—71.

Matsuki, K., Inoue, A., Kimura, H. M., Masumoto, T. (1988), *Mater. Sci. and Eng.* 97, 47.

McCormick, P. G., Wharton, V. N., Schaffer, G. B. (1990): *Int'l Symp. on the Physical Chemistry of Powder Metals Production and Processing*: Warrendale (PA): TMS. p. 19.

McDermott, B. T. (1988), M. S. Thesis, North Carolina State University.

McDermott, B. T., Koch, C. C. (1986), *Scrip. Metall.* 20, 669.

Miller, P. J., Coffey. C. S., De Vast, V. F. (1986), *J. Appl. Phys.* 59, 913.

Mizutani, U., Lee, C. H. (1990), *J. Mat. Sci.* 25, 399.

Morris, M. A., Morris, D. G. (1990), in: *Solid State Powder Processing*: Clauer. A. H.. de Barbadillo. J. J. (Eds.), Warrendale (PA): TMS-AIME, p. 299.

Nasu, T., Nagaoka, K., Sekinchi, T., Sakurai, M., Fukunaga, T., Itoh, F., Suzuki, K. (1990), *J. Non Cryst. Solids* 117/118, 725.

Obinata, I., Takeuchi, Y., Kawanishi, R. (1959), *Metall.* 13, 392.

Oehring, M., Bormann, R. (1990), *J. Phys. France (Colloques)* 51, C 4—169.

Okamoto, P. R., Rehn, L. E., Pearson, J. (1988), *J. Less Common Metals* 140, 231.

Orowan, E. (1948), in: *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*: London: Institute of Metals, p. 451.

Övecoglu, M. L., Nix, W. D. (1986), *Int. Powder Metall.* 22, 17.

Quist, W. E., Narayanan, G. H., Wingert, A. L.. Ronald, T. M. F. (1986): *Aluminum-Lithium Alloys. III.* London: Institute of Metals, p. 625.

Patel, A. N., Diamond. S. (1988). *Mater. Sci. Eng.* 98, 329.

Pearson, W. B. (1972): *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, New York: Wiley-Interscience. p. 151.

Petzoldt, F. (1988). *J. Less Common Metals*. 140, 85.

Politis, C. (1985), *Physica B* 135, 286.

Polkin, I. S., Kaputkin, E., Ja. Borzov. A. B.(1990), *ASM. Int'l Conf. of Structural Applications of Mechanical Alloying*, Myrtle Beach (SC) March 27—29. p. 25.

Poon. S. J, Drehman, A. J., Lawless, K. R. (1985), *Phys. Rev. Lett.* 55, 2324.

Rigney, D. A., Chen, L. H., Nayler, M. G. S., Rosenfield. A. R. (1984), *Wear*. 100, 195.

Schaffer, G. B., McCormick, P. G. (1989a), *Appl. Phys. Lett.* 55, 45.

Schaffer, G. B., McCormick, P. G. (1989b), *Scripta Metall.* 23, 835.

Schaefer, H. E., Würschurr, R., Birringer, R., Gleiter, H. (1988), *J. Less Common Metals* 140, 161.

Schelleng, R. D., Kemppinen, A. I., Weber, J. II (1988), *Space. Age Metals Technology. Azusa (CA)* SAMPE. 177.

Schider, S. (1986), *International J. Powder Metallurgy* 22, 47.

Schlump, W., Grewe, H. (1989), in: *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*: Arzt, E., Schultz, L. (Eds.), Oberursel: DGM Informations gesellschaft. p. 307.

Schultz, L. (1984), in: *Rapidly Quenched Metals*. Steeb. S.. Warlimont. H. (Eds.): Amsterdam: North-Holland. p. 1585.

Schultz, L. (1988), *Mat. Sci, & Eng.* 97, 15.

Schultz, L., Hellstern, E. (1987), *MRS Symp. Proc.* 80. Tenhover, M., Tanner, L. E., Johnson, W. L. (Eds.), Bodston: MRS, p. 3.

Schultz, L., Wecker, J., Hellstern, E. (1987), *J. Appl. Phys.* 61, 3583.

Schultz, L., Hellstern, E., Zorn. G. (1988), *Z. Phys. Chem.* 157, 203.

Schwarz, R. B., Johnson, W. L. (1983), *Phys. Rev. Lett.* 51, 415.

Schwarz, R. B., Johnson, W. L. (1988), *Int. Conference on Solid State Amorphizing Transformation*. Lausanne: Elsevier Sequoia. S. A.

Schwarz, R. B., Kocb, C. C. (1986), *Appl. Phys. Lett.* 46, 146.

Schwarz, R. B., Petrich. R. R. (1988), *J. Less-Common Metals* 140, 171.

Schwarz, R. B., Petrich, R. R., Saw, C. K (1985), *J. Non-Cryst. Solids* 76, 281.

Scki, Y., Johnson, W. L. (1990), in: *Solid State Powder Processing*: Clauer, A. H., de Barbadillo, J. J. (Eds.), Warrendale (PA): TMS-AIME, p. 287.

Scrgev, S. S., Black, S. A., Jenkins, J. F. (1981), US Patent No. 4, 264, 362.

Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., Cahn. J. W. (1984), *Phys. Rev. Lett.* 53, 1951.

Shingu, P. H., Huang, B., Nishitan. S. R.. Nasu. S. (1988), *Suppl. to Trans. JIM* 29, 3.

Shingu, P. H., Huang, B., Kuyama J., Ishihara. K. N., Nasu, S. (1989), in: *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*: Arzt, E., Schultz, L. (Eds.), Oberursel: DGM Informationsgesellschaft. 319.

Scng, M. Y., Ivanov, E., Darriet, B., Pezat M., Hagenmuller, P. (1987), *J. Less Common Metals* 131, 71.

Stepanov, A., Ivanov, E., Konstanchuk, I., Boldyrev, V. (1987), *J. Less Common Metals* 131, 89.

Stephens, J. J., Nix, W. D. (1985), *Metall. Trans* 16*A*, 1307.

Stoloff, N. S., Davies, R. G. (1966), *Progress in Materials Science* 13, 77.

Sundararajan, G., Shewmon, P. G. (1983), *Acta Metall.* 31, 101.

Sundaresan, R.. Froes, F. H. (1987), *J. of Metal* 39. 22.

Sundaresan, R.. Froes, F. H. (1988), *Modern Developments in Powder Metallurgy*, 21 429.

Sundaresan, R., Froes, F. H. (1989), in: *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*: Arzt, E., Schultz, L. (Eds.), Oberursel: DGM Informationsgesellschaft. p. 253.

Suryanarayana, C., Sundaresan, R., Froes, F. H. (1990), in: *Solid State Powder Processing*: Clauer, A. H.. de Barbadillo. J. J. (Eds.), Warrendale (PA): TMS-AIME. p. 55.

Trudeau, M. L., Schulz, R., Dusault, D., Van Neste, A. (1990), *Phys. Rev. Lett.* 64, 99.

Vedula, K., Strothers, S. D. (1990), in: *Solid State Powder Processing*: Clauer, A. H., de Barbadillo, J. J. (Eds.), Warrendale (PA): TMS-AIME. p. 213.

Veprek, S., Iqbal, Z., Sarotte, F. A. (1982), *Phil. Mag. B* 45. 137.

Wagner, C. N. J., Light, T. B., Halder. N. C., Lukens, W. E. (1968), *J. Appl. Phys.* 39, 3690.

Wang, G., Zhang. D., Chen. H., Lin. B., Wang. W., Dong. Y. (1991), *Phys. Lett. A* 155. 57.

Weber, J. H. (1980), *The 1980's-Payoff Decade for Advanced Materials*. 25. Azusa (CA): S. A. M. P. E., p. 752.

Weber, J. H. (1990), in: *Solid State Powder Processing*: Clauer, A. H., de Barbadillo, J. J. (Eds.), Warrendale (PA): TMS-AIME, p. 227.

Weeber, A. W., Bakker, H. (1988), *Physica B* 153. 93.

Weeber, A. W., Wester, A. J. H., Haag, W. J., Bakker, H. (1987), *Physica B* 145. 349.

White, R. L. (1979), Ph. D. Thesis, Stanford University, p. 57.

White, R. L., Nix, W. D. (1979), in: *Neu Developments and Applications in Composites*: Khulmann-Wilsdorf, D., Harrigan, W. C. (Eds.), Warrendale (PA): TMS, p. 78.

Wright, I. G., Wilcox, B. A. (1974), *Batteile Columbus Laboratory Rescarch on Metallurgical Synthesis for AFML*. AD—781 133, p. 15.

Yamazaki, M., Kawasaki, Y., Kusumoki, K. (1990), *ASM International Conf. on Struc. Appl. of Mech. Alloying, Myrtle Beach* (SC). *March*, p. 33.

Yavari, A. R., Desre, P. J. (1990), "Multilayer Amorphisation by Solid-State Reaction and Mechanical Alloying", in: *J. Phys. France* (*Colloques*) 51, C4-1—C4-310

Yeh, X. L., Samwer, K., Johnson, W. L. (1983), *Appl. Phys. Lett*. 42. 242.

## 一般阅读资料

Benjamin, J. S. (1976), *Scientific American* 234, 40.

Clauer, A. H., de Barbadillo, J. J. (Eds.) (1990), *Solid State Powder Processing* Warrendale. PA: The Minerals. Metals. and Materials Society.

Arzt, E., Schultz, L. (Eds.) (1990), *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*. Oberursel: DGM Informationsgesellschaft.

Koch, C. C. (1989), "Materials Synthesis by Mechanical Alloying". in: *Annu, Rev, Mater, Sci*. 19, 121.

Froes, F. H., de Barbadillo, J. J. (Eds.) (1990), *Structural Applications of Mechanical Alloying*. Metals Park Ohio: ASM International.

"International Symposium on Amorphization by Solid State Reaction" (1990), in: *J. Phys. France* (*Colloques*) 51, C4.

# 6 离子注入和离子束混合

**David M. Follstaedt**

Sandia National Laboratories. Division 1112, Albuquerque, NM, U.S.A.

(马新欣 译)

## 目 录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $a_0$ | 点阵常数 |
| $C_m$ | 最大浓度 |
| $C_0$ | 平衡浓度 |
| $D'$ | 化学位偏扩散系数 |
| $D$ | 热扩散系数 |
| $E_d$ | 移动一个原子所需要的能量 |
| $F_d$ | 弹性碰撞所淀积的能量 |
| $f_s$ | 波道效应系数 |
| $\Delta H_{coh}$ | 合金的结合能 |
| $\Delta H_{mix}$ | 元素混合热 |
| $\Delta H_s$ | 溶解热 |
| $K_1$，$K_2$ | 经验常数 |
| $N$ | 原子密度 |
| $N_d$ | 每个靶原子移动的平均次数 |
| $R_P$ | 离子的投影射程 |
| $\Delta R_P$ | $R_P$ 的分布宽度 |
| $S$ | 溅射原子数目 |
| $t$ | 时间 |
| $T_c$ | 离子束混合的临界温度 |
| $Q$ | 平均原子浓度 |
| $\phi$ | 离子流量 |
| AES | 俄歇电子能谱 |
| dpa | 每个原子的位移 |
| IBAD | 离子束辅助沉积 |
| MWD | 最大磨损深度 |
| PSII | 等离子体源离子注入 |
| RBS | 卢瑟福背散射谱 |
| SIMS | 二次离子质谱 |
| TEM | 透射电子显微镜 |
| TRIM | 离子在物质中的传输 |
| UHMWPE | 超高分子量聚乙烯 |

·p.249·

## 6.1 引 言

从本世纪70年代起，人们就开始对通过离子束方法形成的金属合金进行了研究。这些研究既采用了离子注入方法直接将元素注入到靶中，也采用了近期的离子束混合技术，将沉积的单质层合金化。两种方法都产生与机械混合物不同的原子级的混合。通过越过一些通常是决定了合金的形成（例如液体或固体的溶解度、转变速度）的热力学和动力学条件的限制的无热冲击过程，元素被合金化到一起。尽管热力学和动力学条件还是合金显微结构的决定因素，上述优点却能较容易地获得亚稳态的成分和结构。

采用离子注入方法，单独的原子被加速到约100keV的动能并埋入到基材中，这样，任何无素都可以与任何靶间达到一种直接的原子级别的混合，Ta和W注入到Cu中形成固溶体就是一个明显的例证（Cullis等，1976；Borders等，1976），因为这些元素不管在固态和液态的Cu中都不溶解。这种形成具有不平衡结构的均质合金的能力可以导致有用的和新奇的材料出现。例如将Ti和C一起注入到Fe或钢中形成一种降低摩擦和磨损的非晶态表面层（Follstaedt，1985a)。由图6-1可以看出此种处理惹人注目的效果：干滑动摩擦约降低到未注入（Pope等，1983）的1/2，磨损深度降低到未注入的1/10。另外，在衍射时出现的均匀的二十面体Al-Mn相可以通过离子束混合形成，如图6-2所示（Follsaedt，1985；Lilienfeld等，1985)，也可以通过离子注入得到（Budai和Aziz，1986)。离子束合金化对认识此新相具有重要贡献，它的对称性在1984年以前被广泛地怀疑，认为是不可能的。

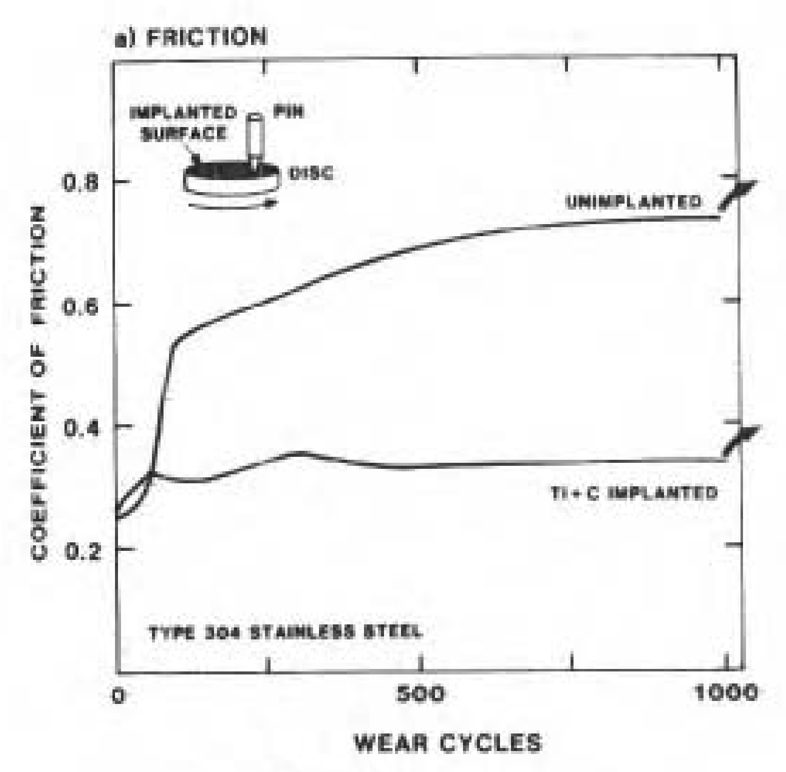
·p.250·

受离子范围的限制，由离子束形成的表面合金层的厚度约$\leqslant 1\mu m$。如果溅射效应不剧烈，浓度可以达到百分之几十（原子百分比)，而用离子束混合可以得到整个二元系的浓度范围，离子束分析方法的分辨率约为10nm，经常作为非破坏手段来测量注入物质的成分分布。例如，用卢瑟福背散射谱（RBS）得到了如图6-3所示的Ni注入到Al中的分布曲线（Picraux等，1980)；RBS特别适用于重元素注入到轻元素基体中的深度分布。用离子束分析对材料进行鉴别在此丛书的第二卷讨论。另外两种技术也用来分析注入元素的深度分布，即二次离子质谱（SIMS)（参见本丛书的第2卷）和溅射俄歇电子能谱（AES)（Singer等，1981)。除非温度高到足以允许扩散，否则注入元素通常保持注入原子停止运动时的分布。在多数情况下，室温可以保持注入状态的分布。

·p.251·

高能量的离子通过与靶原子碰撞使速度减慢并停止下来,从而使点阵原子位移。对高剂量来说位移次数可以是非常多的:注入$10^{21}$原子/$m^2$可以在注入层中产生约10at%的浓度和约$10^2$次的每个原子的位移次数(dpa)。沿着离子轨迹产生的许多空穴和间隙立即重新结合,但有一些会残留在点阵中。温度决定了残余点缺陷的运动能力,因此对所得合金的显微结构产生影响。位移打乱了原有的点阵结构,从面可以促进新相的形成。

在6.1节的后续部分中，将介绍在离子束合金化中和离子束混合过程中发现的显微



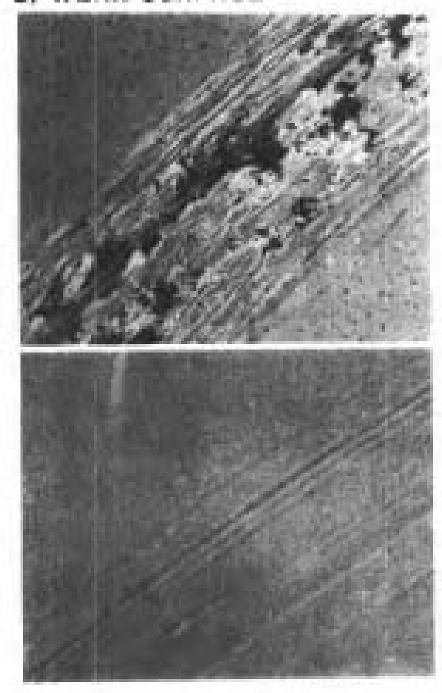




图 6-1 （a）从 304 钢磨盘上得到的未注入和注入 $2\times10^{21}$Ti/m$^2$，180—90keV，$+2\times10^{21}$C/m$^2$，50keV（440C 销，12g 载荷）的磨痕；（b）磨痕的扫描电镜像（Fullstaedt 等，1989b）

结构的类型，随后讨论研究此类合金的原因。

### 6.1.1 离子注入合金化的显微结构

此节将对典型的金属合金按剂量增加和成分变化的顺序，研究注入时显微结构产生

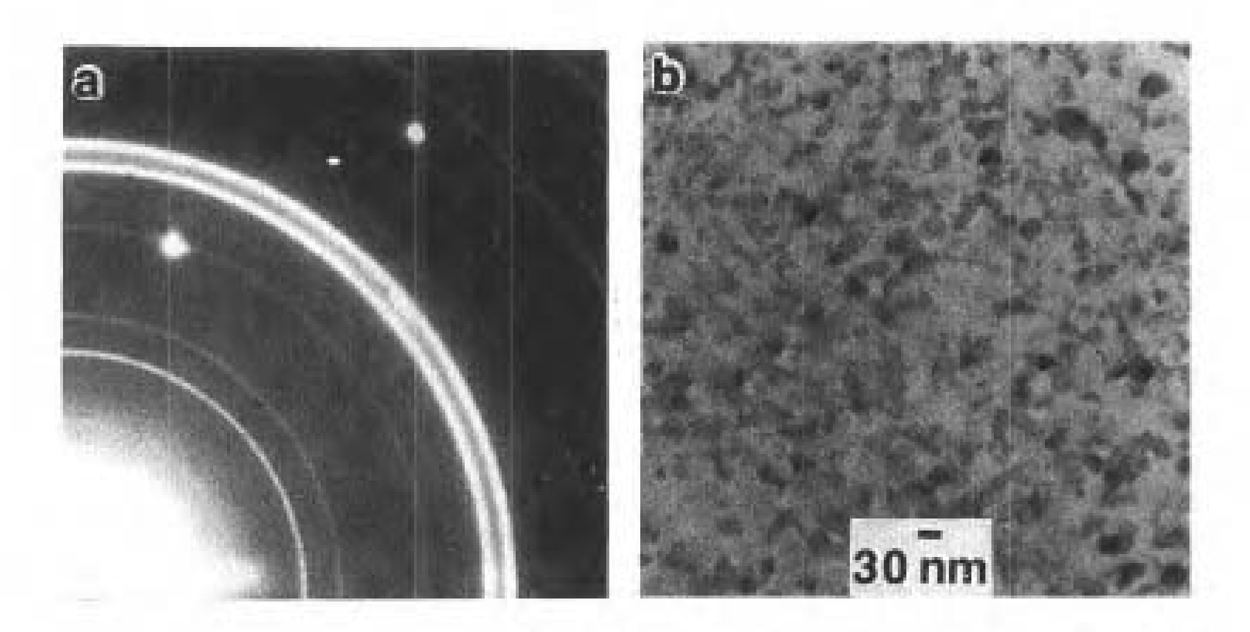



图 6-2　(a) 从二十面体层上得到的衍射环和蓝宝石基体上得到的斑点的衍射花样；(b) 离子束混合形成的二十面体 $Al_{80}Mn_{20}$ 细晶粒的 TEM 明场像，$1\times10^{20}$ Xe/m²，400keV，150℃（Knapp 和 Follstaedt，1985）

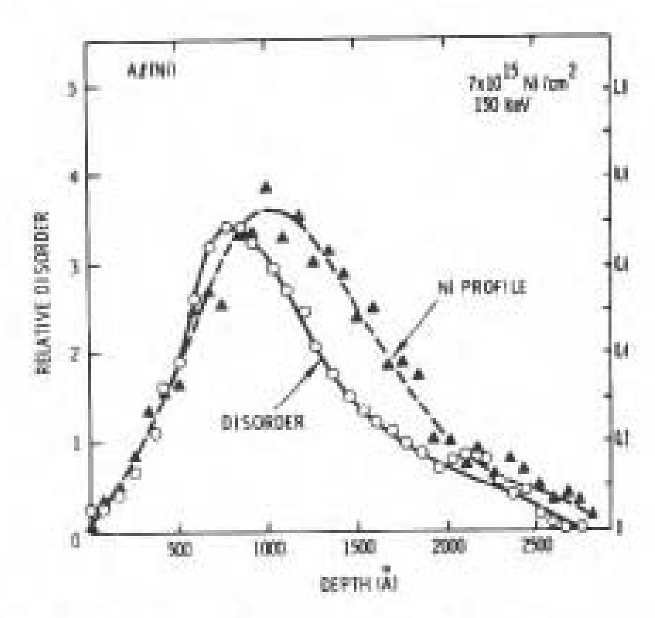



图 6-3　以 150keV 能量注入 $7\times10^{19}$ N/m² 到 <110> Al 单晶中，由 RBS 得到的浓度分布曲线。用离子波道效应确定的点阵无序程度的深度分布曲线也表示出来，可见无序度的峰位比浓度峰位更接近于表面

的变化。注入通常在室温下进行，此时点缺陷能在金属中运动并聚集在位错环处。随着缺陷密度的增加，位错环相互反应并形成缠结位错网络。在注入了 Ni 的 Al 中(Al (Ni))(Picraux 等，1980) 观察到这一结果。对许多金属利用透射电子显微镜（TEM）观察到了稠密的位错网络。为了分辨单独的位错，采用了弱束成像技术。图 6-4 是 Al (Mo)的结果（Bentley 等，1984）。

随着剂量的增加，基体常常变成一种浓度超过固溶度的亚稳态的固溶体。当基体采用单晶时，离子波道效应（ion channeling）可以与离子束分析技术如 RBS 联合起来来确

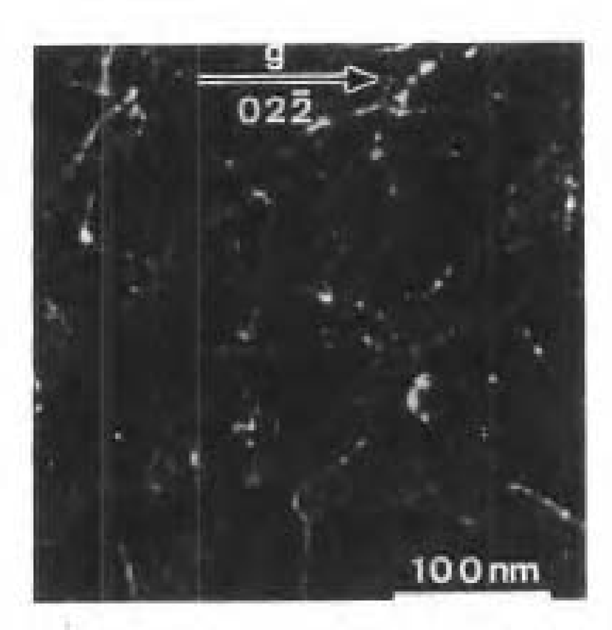



图 6-4 Al 中注入 4.4at%的 Mo 时位错的弱束 TEM 像（征得出版者同意后重印，文章"*Second Phase Formation in Aluminum Annealed After Ion Implantation with Molybdenum*"，作者：J.Bentley，L.D.Stephenson，R.B.Benson Jr.，P.A.Parrish，和 J.K.Hirvonen，*Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 27.p.152，1984 年版，Elsevier Science Polishing Co.，Inc. 出版）

定注入的溶质在点阵中的位置（Feldman 等，1982）。例如，在 40—60K 时向 Cu 中注入 1at%的 W，导致在面心立方点阵位置上 W 原子置换的波道效应系数 $f_s \approx 0.9$。这样，与可忽略的 W 在 Cu 中的溶解度相比，此处合金中溶解了 0.9at%的 W。对图 6-3 所示的 Al（Ni)合金得到较小的系数，$f_s \approx 0.18$，这意味着有 $\approx 0.2$at%的 Ni 发生了置换，尽管如此，也超过了 Ni 在 Al 中溶解度 10 倍（Pieraux 等，1980)。

·p.252·

进一步的增加浓度可以产生像在基体内沉淀这样的相变。具有代表性的是可以观察到高密度的微小沉淀物。已从 TEM 上确认（Follstaedt，1985b；及 Povlov 等，1973）了 Fe 中注入 38at%的 C 形成碳化物沉淀物。在图 6-5（a）中，第二相的衍射斑点叠加在 b.c.c. 的 Fe 基体的斑点之上，标定结果为六方的 $\varepsilon-Fe_2C$。图 6-5（b）的暗场像显示出直径为 5—30nm 的高密度的沉淀物（$>1\times10^4\mu m^2$）。如果注入的浓度达到沉淀的浓度，它们互相之间可以相互连接形成连续的相层（Musket 等，1985)。

如果浓度增加时不发生沉淀，可能会形成非晶相（Grant，1978)。非金属注入（约 20at%）经常形成像熔化淬火合金那样的非晶相，如 Ni（P）（Ali 等，1977)。Ni（C）中的结果证明温度可以决定注入合金的相状态（Nastasi 等，1988)。在室温下 $Ni_3C$ 沉淀，而在 77K 时形成的是非晶相。这个例子也说明了两种显微结构之间的竞争：如果注入元素偏聚成沉淀物，就不能使基体非晶化。当金属元素注入时也能形成非晶态金属。

### 6.1.2 辐照诱发的显微结构变化

为了搞清原子的位移如何影响显微结构，采用不引起浓度明显变化的辐照，诸如靶元素自身离子、惰性气体离子、或能够穿透感兴趣区域的高能离子。纯金属常常保持它们的平衡结构，但 Ni 会从 f.c.c. 转变到 h.c.p.（Johnson 等，1983)。认为点阵损伤和伴

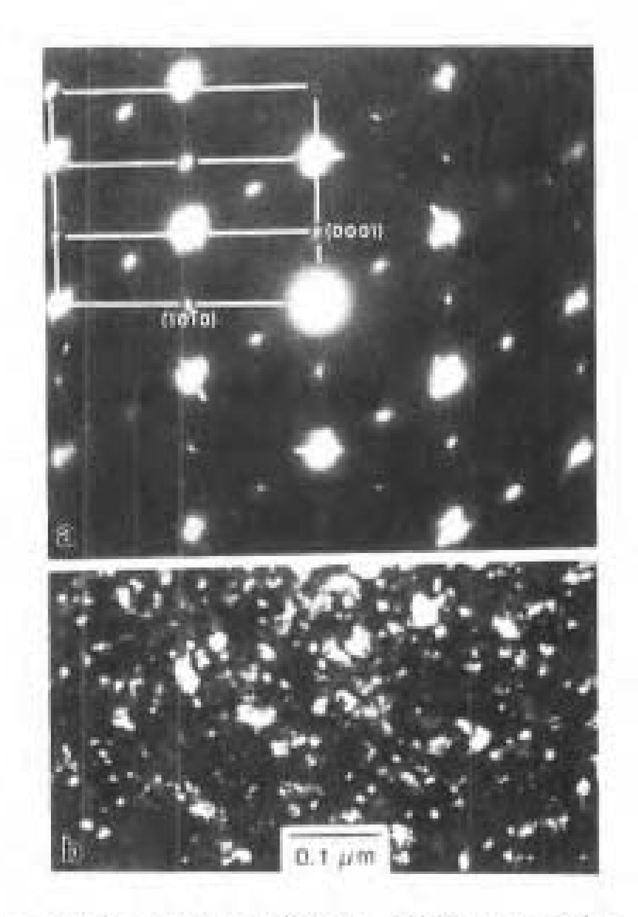



图 6-5 (a) 用弱的 ε-$Fe_2C$ 斑点(外轮廓)和强的 b.c.c. 斑点(<111>晶带轴)得到的电子衍射花样;(b) 通过 (a) 中标定的 (10$\bar{1}$0) 获得的沉淀物的 TEM 暗场像 (Follstaedt, 1985b)

生的应力使 h.c.p. 相稳定化。当辐照时钢转变成马氏体 (f.c.c.→b.c.c),应力再一次被认为是驱动力 (Johnson, 1990)。

·p.253·

当二元合金被辐照时,经常观察到相转变,因为原子的位移不仅产生点阵损伤,也破坏了化合物的化学次序 (Schulson, 1979)。例如,在有序相 $Cu_3Au$ ($L1_2$ 结构)的 Cu 和 Au 的亚点阵之间原子发生了内部交换,形成了无序固溶体。无序是用衍射方法通过与化学次序相关的斑点的消失来检测的。无序和点阵损伤使某些合金产生了非晶化,但是对另外一些合金没有作用。这样,通过辐照研究可以指出在用离子束方法形成的合金中能得到那些相(参见第 9 章,9.2.5 节)。一种在辐照时形成非晶的相,在离子注入和离子束混合的合金中可能形成不了,但是常存的相在具有其自身成分的合金中可能会形成。例如,用此两种方法形成的 Al-Ni 合金的相与 Al-Ni 化合物经离子辐照后观察到的相是相同的(参见 6.3 节)。

### 6.1.3 离子束混合

离子束混合用来研制离子注入无法获得的高浓度合金。在注入时,表面附近的原子可以获得足够的能量从固体中逃逸。如果每个垂直入射的离子从靶中溅射平均数为 $S$ 个原子(可以是基体元素,也可以是注入元素),以固定能量可以注入的最大浓度达到

一个稳态的值（Liau 和 Mayer，1980）：

$$C_{m} = 1/S \ (S > 1) \tag{6-1}$$

溅射经常将浓度限制到几十个原子百分数，二元合金通过离子注入可能得不到近似 50at%的成分。

采用离子束混合，辐照期间形成的原子位移将两层合金元素的沉积层掺杂到一起。高能惰性气体离子能穿过 50nm 的金属，同时产生足够的内部混合而形成合金，因此它们常被选用（例如 300—600keV 的 Xe）。沉积层的搭配采用两种典型的组合（Lilienfeld，1987）。图 6-6（A）的双层结构经常用来研究内部混合程度和剂量的关系，而图 6-6（B）的多层交替结构用来形成固定成分的合金，合金成分由单质层的相对厚度决定。离子束混合时，每个垂直入射的离子也使许多原子掺合：用于混合的典型剂量为 $10^{19}$—$10^{20}$离子/$m^2$。而注入却需要 $> 10^{21}$离子/$m^2$ 的剂量。这样，用较短的加速时间就可以得到高的浓度，像 Xe 这样的重离子产生大量的原子移位，具有较高的混合效果。

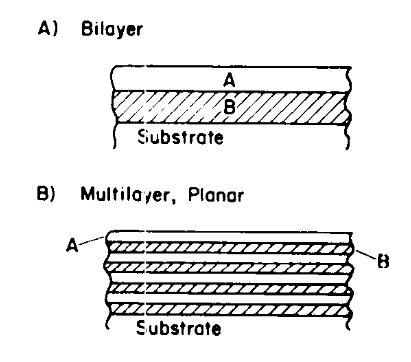



图 6-6 用于离子束混合的层的构成：（A）双层和（B）多层（Lilienfeld 等 1987）

图 6-6（A）所示的层的搭配用来掺杂 Al 和 Pt（Mayer 等，1981），结果如图 6-7 所示。通过 Xe 离子混合，RBS 分析指出，层与层之间开始时明显的界面（在 Pt 信号的右边缘和 Al 信号的左边缘几乎垂直的固态线），当 Pt-Al 合金形成时变成了有坡度的界面。在这个例子中，两个信号中的台阶意味着形成了

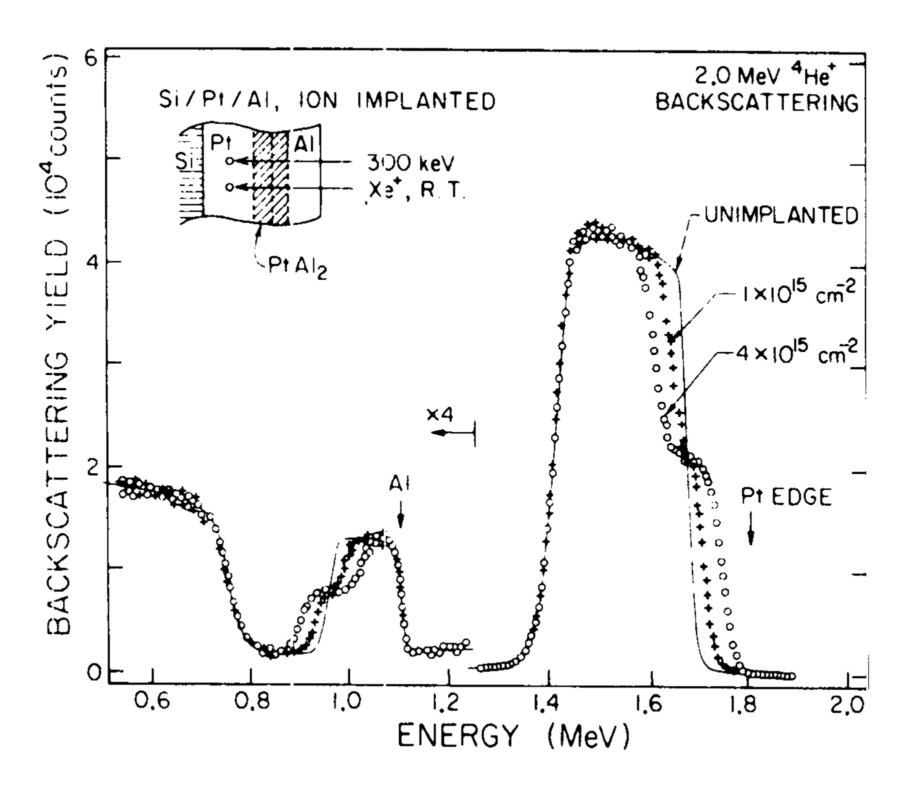



图 6-7 用 300keV Xe 离子束混合 Al/Pt 层后的 RBS 谱。台阶显示出 $Pt/Al_2$ 的形成(Mayer 等，1981)

一种理想配比成分的化合物（$PtAl_2$），随着 Xe 剂量的增加，混合过程以固定的成分继续进行。离子束混合形成的相可以与那些由层间热反应形成的不同，在此体系中，Pt/Al 层退火时形成了 $PtAl_4$，而不是 $PtAl_2$。

·p.254·

一些系统形成了固溶体；Cu 和 Ag 在整个成分区间内形成亚稳固溶体（Tsaur 等，1982），而不是分解成像平衡合金那样具有一定溶解度的基本相。在 Au 与 V，Fe，Co 或 Ni 形成的合金中也产生具有宽浓度范围的固溶体（Tsaur 等，1981）。具有简单晶体结构的中间相也可以形成，如在 Pb-Al 和 Ni-Al 系中发现的 B2 型化合物（CsCl 结构）（Hung 等，1983）。

离子束混合形成的合金中的相通常与同样成分合金经离子注入或辐照后的相相同，但难溶合金系例外。例如，Cu/W 层表现出非常少量的混合，甚至用 Kr 在 77K 辐照时仍保持 f.c.c.-Cu 和 b.c.c.-W 基本相（Meissner 等，1987）。在辐照层内，已观察到 Cu 和 W 的点阵常数偏移了纯元素的值，这意味着发生了一些合金化（Hiller 等，1989）；然而，即使非常薄（0.6nm）的 W 层，在 10K 时也不能完全混合到 Cu 中（Westendorp 等，1987）。当两种相起始都存在时，辐照时仍保持原状态。可是，在 40—60K 下，W 原子注入到 Cu 中，在亚稳态的含 W 约 1at%的 f.c.c. 固溶体中或约 10at%W 的非晶相中，W 原子仍保持弥散分布（Cullis 等，1976），而不是沉淀。难溶系统的特征是具有一较大的正溶解热（$\Delta H_s = 36$kJ/mol，Cu-W）。而离子束混合已经在一些具有 $\Delta H_s = +40$ kJ/mol 的二元系（Ag-Cr）中产生合金化，也形成非晶相（Liu 等，1987）。

### 6.1.4 研究离子束方法形成的合金的原因

·p.255·

对用离子束混合方法形成合金的研究常常属于以下三个范畴中的一个。第一，许多研究试图形成并了解亚稳合金。可以产生用常规方法不易获得的成分和结构，点阵损伤可以引发新相的形成。含约 20at%的 Ti 和 C 的非晶态的 Fe（Ti，C）合金通过液态淬火无法得到，甚至以 30ns 激光脉冲加热，以 $> 10^{10}$K/s 的速度冷却也不能产生（Follstaedt 等，1984a），但是采用注入却很容易形成（图 6-1）。二十面体相是在熔化淬火合金中发现的（Shechtman 等，1984），但是在固态下离子束方法形成的合金（图 6-2）提供了唯一的有关这种新型原子排列的形成、热力学和结构的信息。这样，离子束法形成的合金不仅扩大了材料工程可用亚稳相的队伍，而且提供了深入了解这些新奇材料的方法。

第二种研究范畴是描述合金中基本的溶解过程。具有亚微米尺寸的注入合金热析出后，紧接着用具有足够深度分辨率的离子束分析方法分析时，可以在较低温度下研究这些过程。另外，离子注入可以用来随意构成成分分布曲线来展现感兴趣的现象。典型的例子是在 Ni 中位于 He 气泡处的 H 的陷入（Besenbache 等，1982）。运用这些方法，获得了大块平衡合金的重要信息。

第三种类型的研究目的是产生具有潜在应用价值的优良性能的表面合金。工程上使用的合金注入合适的元素，可以提高强度、减少摩擦和磨损速率、或增加抗腐蚀能力。许多钢制零件注入 N 后磨损急剧降低，Cr 的注入发现能减少钢的腐蚀速度。钢中注入 Ti 和 C 也能形成 Fe 的非晶相，并减少了摩擦和磨损（图 6-1）。离子注入为工程零件的

处理提供了商业前景（Armini，1986；Dearnaley，1987；Sioshansi，1987）。

离子辐照时发生的基本的原子过程在6.2节中阐述。这一背景知识可以更彻底的理解注入元素的成分分布、注入原子与点阵缺陷间的交互作用、辐照引起的显微结构变化、以及离子束混合的动力学等。随后的几节（6.3—6.5）讨论了上述三个范畴的一些试验。这些讨论给出了合金类型的例子、可以获得的信息和收益，但是不打算全面地对此领域或合金系进行评论。在频繁参考的评论性文章中可以找到有关发表了的工作的更为周到的汇编资料。离子束法形成的合金有发展前景的研究工作在第6.6节中讨论。

## 6.2 基本过程

高能离子与靶的交互作用通常假设有两个互相独立的组成部分（Ziegler等，1985）：一个是弹性的或核的交互作用，在这种交互作用中离子与原子碰撞并使原子移位；另一个是非弹性的或电子的交互作用，在这种交互作用中离子激发电子。随着离子能量的提高，电子交互作用增加，并在高能量时占统治地位，而在低能量当离子逐渐停下来时，核散射是最强烈的。一般情况下，两种交互作用是可比的，并且共同决定了离子在靶中的平均深度或在靶中的投影射程（$R_P$），以及在 $R_P$ 处峰的分布宽度（$\Delta R_P$）。核交互作用产生的位移形成高浓度的空穴和间隙原子，它们可以与注入了的原子发生交互作用，形成溶质缺陷复合体。如果离子把足够的能量传送给近表面的原子，这些原子就可以从靶上被溅射出来。这些效应联合起来决定了注入原子的分布曲线和它们的缺陷结构。核交互作用也可以产生移动了原子的高的局部密度，称为级联碰撞，它是造成低温离子束混合的原因。

·p.256·

### 6.2.1 注入原子的分布

常用的处理方法是用Monte Carlo模拟方法来计算注入原子在靶中的分布。已研究出精确求解核散射交互作用的方法，及获得离子的折射角和损失到基体的方法，这一方法从概率分布的角度，采用了随机数字发生器来选择碰撞参数，该概率分布与在非晶靶中随机原子的位置相一致（Biersack和Haggmark，1980）。离子在两次碰撞之间受电子交互作用减速，此值可以从与测量值相符合的解析表达式计算。两次碰撞之间的距离选择得尽可能的大，以便加速计算过程，但是假定在一次大角度碰撞可能发生之前需要发生多次小角度碰撞。每个离子一直计算到停止为止；根据所得到的许多离子的最终位置，$R_P$、和 $\Delta R_P$ 可以精确地计算出来。

两种交互作用已经拟合成表达式，对于许多离子-靶组合和宽的离子能量范围，这些表达式能很好地说明观察到的离子的慢化（阻止本领）（Ziegler等，1985）。计算值对于试验的80%误差为±10%，对于试验的93%误差为±20%。最终结果是一个可以在现代台式计算机上运行的程序，且在1h之内给出有用的信息。普遍采用的版本是TRIM87（Transport of Ions in Matter：Ziegler，1987）。经验认为它的 $R_P$ 值误差在15%以内，$\Delta R_P$ 的误差在30%以内。

图6-8给出了一定质量范围（He到Xe）的离子注入到Al、Fe和W中用TRIM计算

的 $R_P$ 的值。对于 100keV 这样一个典型的注入能量，$R_P$ 等于 0.01—1.0μm。$\Delta R_P$（没有给出）是 $R_P$ 的 1/3 到 1/2。该范围随着能量的提高而增加，随着靶或离子的原子量的增大而减少。这样，用轻元素如 B，C，N 或 O 可以形成较厚的合金层。600keV 的 Xe 的范围（约 0.1μm），对于一系列总厚度小于或约等于 0.1μm 的层用离子束混合来说足够了，Xe 可以穿过此层。用于离子束分析的高能 $He^+$（典型值 2MeV，$R_P \approx 2\mu m$）也穿过离子束的合金层。

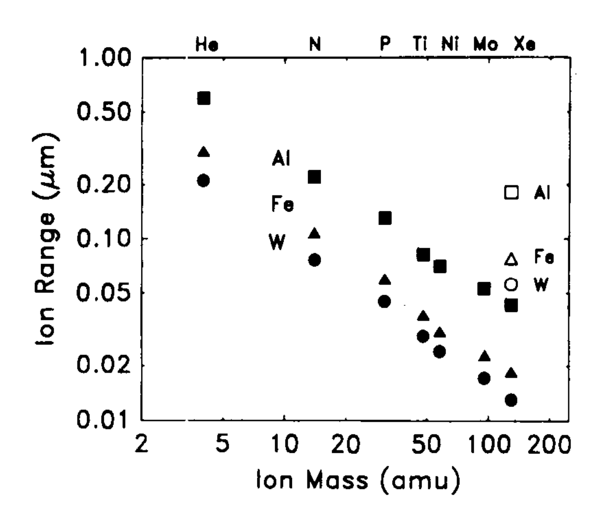



图 6-8 用 TRIM87 计算出的注入到 Al、Fe 和 Ag 中的离子范围与离子质量的关系。
实心符号——100keV，空心符号——600keV

### 6.2.2 高剂量离子注入

·p.257·

在高剂量（$>10^{21}$离子/$m^2$）和高浓度（≥25at%）注入时，溅射和阻止本领的变化可影响注入的分布。如果溅射去除的厚度与 $R_P$ 可比，分布变得与峰位不对称，而不是在图 6-3 中所见到的 Ni 在 Al 中接近对称的形状。由于在处理早期，注入离子被进一步注入的溅射刻蚀剥离，分布曲线在近表面处升高，像图 6-9 中见到的 Ti 在 304 不锈钢中（Follstaedt 等，1989a）的分布那样。通过使用较高能量（6MeV）的 $He^+$ 的背散射谱，将 Ti 信号从 Fe 结构的信号上分离用于更精确地分析，获得了较轻的 Ti 原子在基体钢中的分布（Knapp 等，1985）。图 6-9 中的曲线是通过用 RUMP 模拟程序与 $He^+$ 的能量谱拟合得到的（Doolittle，1985）。为对比起见，也给出了由 TRIM 所得的 $R_P$ 值。

TRIM 程序在高剂量离子注入时不考虑由于成分变化引起的溅射和阻止本领的变化。对于与基体原子相比原子序数相差较大的注入元素，当浓度很高时，阻止本领变化可能是很重要的。考虑到这一效应的一种程序，对 N 注入到 Ti 中和 B 注入到 Ni 中，给出与观察到的分布曲线符合较好的结果，此结果比用 TRIM 预计的深度要深（Bunker 和 Armini，1989）。

从图 6-9 中可以看到发生在高剂量活性元素上的另一个重要的效应。仅 $Ti^+$ 被加速并注入，但获得的合金在近表面处包含了大量的 C（20at%）和少量的 H。真空室中残余的分子是这些杂质的来源(Singer 和 Barlak，1983；Hoffmann 等，1987)。值得注意的是，

图 6-9 中的 C 和 H，是在背底压力仅为 $3\times10^{-7}$Torr[1)]的高真空系统中注入期间结合的(Follstaedt 等，1989a)。得到轻元素 C 的分布曲线是可能的，因为使用高能 $He^+$ 时(6MeV)，它的有效界面提高到卢瑟福值的 48 倍。H 的分布是用另外一种技术——弹性反冲检测得到的。随着剂量的增加，化合到钢中的 C 的量增加，表面高浓度的 Ti 是出现此现象的原因。一种采用溅射、C 与 Ti 的反应、和 C 在内部的扩散的模型用来解释在 52100 钢中 Ti 和 C 的分布（Farkas 等，1984）。Ti 的溅射系数（$S=2$）可能由于 Ti 与 C 结合而降低。在方程（6-1）中使用此数值得出了与图 6-9 中所示的 Ti 浓度相一致的浓度（40at%）。

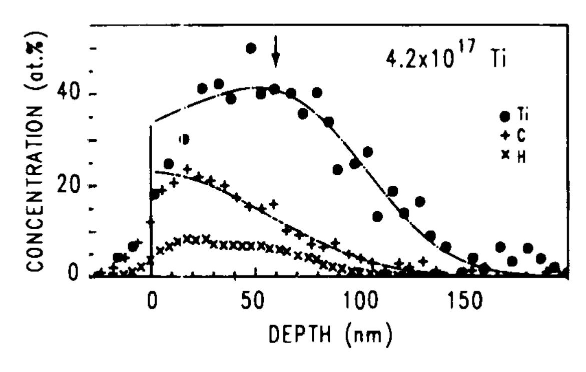



图 6-9　在 304 不锈钢中的 Ti，C 和 H 的浓度分布
（Follstaedt 等，1989a）。箭头所指的是 180keV 的 Ti 的范围

·p.258·

需强调的是在离子注入时，除了活性元素以外，一般不发生杂质的化合。除 C，H 可以被化合以外，O 也能被化合，这依赖于真空室中残余气体的量（Hoffmann 等，1987）。C 的化合对于钢注入 Ti 降低摩擦和磨损来说是非常重要的（Singer 等，1981），在这些合金中，C 不是有害的杂质，而是对摩擦学行为有益的基本元素。在此类工作中，额外的 C 经常注入到 Ti 曲线的较深的部分来形成较厚的、耐磨性较好的非晶层(Follstaedt 等，1984b)，如图 6-1 所示。然而，H 明显是一种不重要的污染源。

### 6.2.3　点阵畸变

由核交互作用产生的原子移位数目可用著名的、修正了的 Kinchin-Pease 关系计算(Sigmund，1969)

$$N_d = 0.8\varphi F_d/2E_dN \qquad (6\text{-}2)$$

其中 $N_d$ 是每个靶原子移位的平均次数（dpa），$\varphi$ 是离子的流量（离子数$/m^2$），$F_d$ 是弹性碰撞损失的能量，$E_d$ 是从节点上移动一个原子所需要的能量（约为 20eV），$N$ 是原子密度。TRIM 在模拟时也保持对 $F_d$ 的计数，且使用此关系计算移位数目。这个数目是较大的：在 Al 中，对每个 100keV 的 Ni 离子，估计在离子的轨迹上约 1000 个空穴产生，但是其中的大部分与间隙原子重新结合，因此仅有非常少的数目保存下来。然而，基体原子移动了很多次，对于 $10^{20}$Ni$/m^2$，经计算形成一个 2.6at%Ni 的峰值浓度，在注入层中每个原子移位 10— 24 次，对于图 6-9 中 304 不锈钢中 40at%的 Ti，损伤从约 1000 到

1) 1 Torr = 133.332Pa，下同。——译者注

2000dpa 变化。TRIM 也确定移位的深度分布，它的峰值位置比 $R_P$ 更靠近表面。由离子波道效应发现在注入了 Ni 的 Al 中（如图 6-3 所示），点阵损伤与浓度相比，到峰位的距离比到表面距离近（Picraux 等，1980）。

点阵移位的一个重要方面是它们沿着一个离子轨迹上是不均匀的。一个离子移动一个基体原子，反冲产生一个稠密的移动原子的级联过程；然后它直线运行直到产生下一个同样的碰撞。这些局部的移动称为级联碰撞，认为在足够重的材料上（$Z \geqslant 20$）用重离子辐照，它是确切定义的实体（Johnson 等，1985）；移位原子的密度随着离子和靶的质量的增加而增加。

级联碰撞是一种高动能（数 keV）、体积小（< 10nm）、周期短（$< 10^{-11}$—$10^{-10}$s）的状态（Rehn 和 Okamoto，1989）。这些特点使发生在其内部的过程无法通过试验得到，而是用分子动力学的方法模拟来研究（de la Rubia 等，1987）。一个在 Cu 中 3—5keV 的级联过程，发现具有类似于液体中在新来的离子碰撞并将能量传递到那个区域后不久所形成的结构。这一现象，称为"辐照硬化现象"，在它的动能消散到周围环境之前持续几个微微秒。模拟显示出在辐照硬化期内发生了许多原子的扩散。在这种状态下，从原子的基本分布函数（Harrison 和 Webb，1983）及在模拟时发现的动能的 Maxwellian 分布（King 和 Benedek，1983）推断级联区被熔化了。这些级联碰撞的特征使人们了解用离子束方法形成的合金的一些侧面，包括非晶相的形成和离子束混合动力学。

·p.259·

#### 6.2.4 溶质缺陷交互作用

注入原子占据点阵节点的程度可以用当考虑缺陷的可动性和交互作用时产生的点缺陷来解释。具有正的溶解热（$\Delta H_s > 0$；吸热反应）的超尺寸原子的置换特征已经用对 Al（Kloska 和 Meyer，1987）、V（Turos 等，1987）和 Fe（Meyer 和 Turos 等，1987）的原位离子波道效应进行了测量。例如，高系数（$f_s \approx 1$）的 Au，Sb，Hg，Bi 或 Pb 原子注入到 Fe 中，在 77K 时即可占据基体原子位置，而较低系数（$f_s = 0.6$—$0.9$）的元素，在 293K 时才得到相同的结果。

这些结果可以通过在超尺寸溶质原子处的空位的陷入来解释。假设溶质起始在级联碰撞时抵消一个空位，并占据了一个基体节点位置。在低于空位可以移动的温度注入时（对于 Fe 第Ⅲ段平台 = 200K），溶质仍然处于置换状态，然而，如果空位是可移动的，像在 293K 时 Fe 中的空位，它们向溶质扩散，形成缺陷复合体，其中溶质移动离开点阵节点。随着溶解热的增加溶质 - 空位结合增加，对于 $\Delta H_s > 250$kJ/mol，发现 $f_s$ 显著下降，在 77K 时注入 Cs（$\Delta H_s = 512$kJ/mol），得到的 $f_s = 0.35$，而在 293K 时为 0.0。大的 $\Delta H_s$ 在 77K 时具有较低的 $f_s$ 值（$f_s < 1$），说明在辐照硬化区的冷却过程中发生了某些结合，类似的，小尺寸的溶质原子有希望与间隙原子结合形成哑铃状混合的结构。

#### 6.2.5 辐照引起的显微结构的变化

除了产生点阵损伤外，离子辐照可以改变合金显微结构的两个特征：晶体尺寸和相。在多晶体层中，辐照对晶粒尺寸的影响已经采用自身离子或惰性气体离子进行测定。在一个独立的 Au 的薄膜中的晶粒，在室温是稳定的，以 200keV 能量注入 $1 \times 10^{19}$

Xe 后，半径从 <40nm 增加到 >100nm（Atwater 等，1988）。随着剂量的增加晶粒尺寸增加，尺寸的分布表明晶粒的增长受晶界能降低驱动。通过改变离子质量和能量，发现晶粒尺寸与膜中产生的缺陷的数量成正比。作者认为机制上涉及到用单独点缺陷迁移穿过晶界来解释尺寸的增长。

在 Ni 中也发现了类似的尺寸增长的现象，它具有另外一个值得注意的特征：增加离子剂量，晶粒尺寸增加有一饱和值（Liu 和 Mayer，1987）。从这一饱和值推断它反映了级联碰撞的尺寸限度，假定通过使整个晶粒无序化并随后在周围晶粒上的外延重新生长来去除小的晶粒。当较小的晶粒的尺寸超过级联区的尺寸时，分布将不再增加，因此不再剩余能完全无序的晶粒。

即使在热释放可以忽略的温度，辐照也能促进晶粒的再结晶。通常情况下，认为点阵移位是主要原因，但是详细的机制和级联过程的作用仍然没有确定的结论。在一些金属的层中通过离子辐照也能产生织构（Wang 等，1985）。

·p.260·

在 Al 中注入 Sb 时已经对显微结构的改变进行了研究（Kant 等，1979）。图6-10显示出两种取向不同的显微结构，用 TEM 暗场像得到了在 Al 基体中的立方 AlSb 沉淀物照片，两者都是通过相同的 Sb 剂量（$5\times10^{19}$ Sb/$m^2$，50keV）产生的。对于图6-10（a），是在室温下注入随后在 300℃ 回火诱发析出，用此方法得到的沉淀物的直径≤3nm。图 6-10（b）中尺寸约 10nm 的析出物是在 300℃ 注入的试样上得到的。可以看出在注入的同时提高温度尺寸增加很快。此结果意味着增加注入温度和剂量，减少离子流量可以促进析出相尺寸增大和减少析出相的数量。在 300℃ 用 Al 辐照沉淀相也能增加沉淀物的尺寸。

图 6-10 在 Al 中形成 AlSb 析出相的 TEM 暗场像。（a）$5\times10^{19}$ Sb/$m^2$，50keV，室温注入，然后在 300℃回火；（b）同样的剂量在 300℃注入（Kant 等，1979）

这些沉淀物尺寸的变化证明是由于：（a）提高温度和降低流量使成核密度降低；（b）在注入层中点缺陷增强了 Sb 的扩散；（c）通过与进入离子的碰撞沉淀物溶解而造成的。确切地计算沉淀物的析出需要一个能精确处理这些效应的数学模型。尽管如此，很明显在决定沉淀物结构方面，辐照诱发的过程起重要的作用。

同结构缺陷一样，辐照所产生的原子

移位能导致化学上的无序。两种在它们各自子点阵上的有序排列的元素的混合，可以将合金转变成无序的固溶体。在 $Cu_3Au$ 中，对经 100keV、低剂量 $Cu^+$ 辐照的合金的 TEM 观察显示出不连续的无序区域（约 10nm），这些区域被确认为是相互独立的级联区（Wiedersich，1985）。

辐照使一些二元的有序相非晶化。在一个对 16 种相用 2.5MeV 的 $Ni^+$ 进行辐照的研究中，变成非晶的 10 种混合物中的大多数具有窄的平衡成分区间（约 $\leqslant$ 2at%）（Brimhall 等，1983 和 1984）。这一窄的范围表明这些相的自由能在成分偏离中心值时快速增长。辐照产生的原位原子排列同那些远离中心成分一样，导致较高的自由能，对非晶相形成有利。仍然保持晶体状态的混合物具有约 $\geqslant$ 10at%的成分区间。变成非晶的混合物在损伤程度 < 1 dpa 时也是如此。而其它的在 > 10 dpa 时仍保持晶体状态。值得注意的是，随着离子剂量的增加，对在级联区内直接淬火成非晶态结构，NiTi（B2 结构）的非晶化比预料的进展地更慢些。认为剂量与窄成分范围之间的依赖性和相关性表明必须使无序达到临界的缺陷密度，才形成非晶化。

·p.261·

非晶相通常要求二元的或高成分的合金，但是纯的 α-Ga 当用 $2 \times 10^{18}$ Ar/m$^2$（275keV）在 < 10K 辐照时得到了非晶态（Holz 等，1983）。低温减少了原子的活动性，这一点被认为阻止非晶态区域向周围的 α 晶体晶体化外延生长。辐照亚稳态的 β-Ga 不能形成非晶态相明显是由于 β 相的原位有序与液态的相似，这一点使区域非常容易晶化。用 He 辐照 α-Ga 达到同样的损伤不产生非晶态，这一点说明需要像 Ne 或 Ar 那样稠密的级联区。Ga 的结果是一个初始结构影响离子束法形成的合金最终相的一个实例。到目前为止，Ga 是报道的唯一的能通过辐照而非晶化的纯金属。

### 6.2.6 离子束混合

两种元素离子束混合合金化的速度由离子束背散射确定沿合金区域的浓度分布的方法来测量。分布曲线与互扩散曲线相一致，对扩散系数与时间的乘积 $Dt$，合金化层的厚度有一有效值，该值随着离子剂量的增加而增加。一般情况下，$Dt$ 的值在临界温度 $T_c$ 以下与温度无关，但是在 $T_c$ 温度以上受温度影响很大。两个区间均得到了极大的重视。

首先，用辐照硬化概念说明低温区间，一种唯象模型用来解释宽的金属领域的结果（Johnson 等，1985）。混合速度用以下公式描述：

$$\frac{4Dt}{\phi} = \frac{K_1 - F_d^2}{\rho^{5/3}(\Delta H_{coh})^2}(1 - K_2 \Delta H_{mix}/\Delta H_{coh}) \tag{6-3}$$

其中 $\phi$ 是剂量，$\rho$ 是元素的平均原子浓度，$\Delta H_{coh}$ 是合金的结合能，$\Delta H_{mix}$ 是用 Miedema 处理方法计算的在 50at%浓度时的元素混合热，$K_1 = 0.037$，$K_2 = 27$ 是从观测速度中计算的常数，前因子是通过采用单位长度能量淀积和在级联区内跳动的激活能从辐照硬化模型衍生而来的（Vineyard，1976），与 $\Delta H_{coh}$ 成正比。与 $\Delta H_{coh}$ 的二次相关性（quardratic dependence）用 $\Delta H_{mix} \approx 0$ 时的二元组合检验（Van Rossum 等，1985）。

方程（6-3）中括号中包含 $\Delta H_{mix}$ 的项是化学偏扩散系数，类似于用来修正热互扩散中的 Darken 项（Shewmon，1963），对于这一效应：

$$D' = D(1 - 2\Delta H_{mix}/k_B T) \quad (6\text{-}4)$$

·p.262·

对于过渡族元素的 $Dt$，用相同物质与 Cu 和 Pt 混合来检验与 $\Delta H_{mix}$的线性依赖关系（Chen 等，1984）。此项说明对吸热反应的二元结合（$\Delta H_{mix} > 0$），混合较慢，而放热反应体系，其混合会非常快。$\Delta H_{mix}$和 $K_2$ 的依赖关系允许在级联区的有效混合热能使用公式（6-4）进行计算：$k_B T_{eff} = 1—2eV$。此能量与主要发生在辐照硬化期的扩散一致，并作为那个模型应用的例证来引用（Johnson 等，1985）。

第二，在 $T_c$ 以上，$D_t$ 随温度而增加被广泛地认为是辐照增强扩散（Matteson 等，1979），这里合金中可移动的点缺陷引起互扩散增加。根据经验判断，证明 $T_c$ 值与 $\Delta H_{coh}$有关（Cheng 等，1986，Cheng 等，1989）。在此体系中观察到的激活能一般比在空位机制中的热扩散激活能小；辐照扩散的激活能一般认为减少了 1/2。在足够高的温度下，传统的热扩散超过辐照增强扩散。

最近，在 $T_c$ 温度以上 Ni/Zr 层的混合和大晶粒度的 Ni 试样中的辐照增强扩散之间的差异已引起人们的注意（Rehn 和 Okamoto，1989）。这一比较表明 $T_c$ 太低了，激活能还不足热扩散的 1/2，混合时的剂量与速率之间的关系不确定。研究表明，在沉积的 Au/Zr 和 Ni/Zr 层中，热交互扩散也表现出存在于离子束混合试验中的具有较低激活能的状况。

简言之，离子束引起的点阵损伤是离子束混合的决定因素。辐照硬化模型从量上解释了在低温下的混合速率。温度提高时，速率提高，其中还存在着一些细节问题。值得注意的是亚稳合金（像非晶相）在高温时较容易形成，辐照硬化现象在低温下的层间反应中占主导地位。在 $T_c$ 温度以上辐照，此时的点缺陷是可以移动的，容易产生在那个温度稳定的相（Sood，1982；Johnson 等，1985）。

## 6.3 亚稳相形成

本节讨论用离子束技术形成的亚稳相的类型，首先考虑基本相的范围，然后讨论这些相中的沉淀。接着是亚稳晶态相的形成，最后讨论的是具有非晶态原子顺序的相。每一种类型都给出实例，其中一些也适合于其它类型。因为注人的元素通常保持在局部位置，所以材料在成分上是不均匀的，在此情况下总是亚稳定的。然而，在这里我们考虑的是注入层中的相，并假设存在一种局部平衡（Myers 和 Rack，1978）；如果在注入成分下存在的相不是平衡合金的相，此时的平衡就是亚稳定的。在本节的最后将讨论典型的 Al-Ni 系，在整个成分区间，对该系统已进行了彻底的研究，存在着多种类型的亚稳相。Poate 和 Cullis 在 1980 年、Follstaedt 在 1985b、及 Lilienfeld 等在 1987 年都对亚稳态合金进行了评论。

### 6.3.1 亚稳固溶体

·p.263·

在离子注人金属方面，许多早期研究工作采用离子波道效应检测注人元素替代基体点阵位置的程度，有关此方面的内容已有过综述（Poate 和 Cullis，1980；Sood，1982）。

在室温下，许多元素包括不能溶解的元素，注入到 Fe、Cu 和 Ni 中占据约 1at%的点阵位置（$f_s > 0.5$）（Sood，1978），但是在 Al 中，很少有元素能占据点阵位置（Sood 和 Dearnaley，1976）。对于溶质元素，在 Hume-Rothery 限度以外存在可替换性：在 Cu 和 Fe 中的发现表明，原子半径上的允许差别可以从 ±15%增加到 -15%— +40%，包含许多超尺寸的溶质，而电负性从 ±0.4 增加到 ±0.7。这些拓宽明显意味着在超出平衡固溶度（$C_0$）的浓度上形成了固溶体。例如，1at%的 W 注入到 Cu 中几乎完全形成置换固溶体（Borders 和 Poate，1976），但是，即使在液态下，平衡的 Cu 中都不溶解 W（Hansēn 和 Anderko，1958）。

在第 6.2.4 节中讨论了最近的研究结果（Turos 等，1987），测定了温度对注入元素的隧道性能的影响，使人们从缺陷移动性和溶质-缺陷交互作用的角度理解可置换性。室温下 Al 中空位的可移动性，在早期被认为是溶质在 Al 中溶解度范围极受限制的原因（Sood，1982）。电负性和混合热联系起来用来讨论后来的发现，原子尺寸也影响点缺陷的结合。最近的工作也表明在更低的温度空位不能移动情况下，注入可以获得更宽的超尺寸区间。

用置换的浓度判断固溶体的成分是极其有限的。通常的处理方法是采用不能形成第二相的最大浓度来判别。这一方法给出了较大的溶解浓度，可能包括作为缺陷的溶质那一部分，该方法用于离子束混合合金。通过将具有典型二元体系特征的 f.c.c. 金属混合起来以形成亚稳固溶体，包括 Cu-Ag，Co-Au 和 Ni-Ag（Mayer 等，1981）。采用图 6-6(b) 的多层结构搭配，在室温下或接近 77K 时用 300keV 的 $Xe^+$ 辐照，研究合金的二元成分区间。

众所周知，用 Hume-Rothery 法则预测溶解度 Cu-Ag 系是一个例外，而对 Co-Au 系的预测是不形成固溶体的。然而，在室温下离子束混合在两种体系中，对于所有的成分都形成了单相 f.c.c. 固溶体，其点阵常数基本上符合对理想固溶体的 Vegard 定律。在接近 77K 混合，对于 Cu-Ag 形成固溶体，而 Co-Au 形成的是非晶态。对难溶体系 Ag-Ni，在所有温度混合时，仍然是基本相。然而，12at%的 Ag 可以注入到 Ni 中，其 $f_s \approx 0.5$（Buene 等，1981）。因此，离子束混合可以形成比离子注入更高浓度的亚稳固溶体，但是难溶金属形成单相合金较难，显然是由于起始时存在着平衡相。

### 6.3.2 沉淀相

·p.264·

由于不溶惰性气体与裂变和聚变反应堆技术有关，因此它们已被注入到金属中，在离子束混合期间由于离子停留在合金层中而引起了显微结构的变化，需对此加以认识。首先被研究的是 He 的气泡（Jager 和 Roth，1981），随后，发现较重的元素形成 f.c.c. 沉淀物（vom Felde 等，1984；Templier 等，1984）。

Kr 在 Ni 中的沉淀物的结构特征已得到了充分的研究（Birtcher 和 Liu，1989）。图 6-11是从注入了 $2\times10^{20}$Kr/m$^2$ 的试样上得到的电子衍射花样，它显示出 Ni 的［100］花样的强的衍射斑点，由于 Kr 的存在叠加了较弱的斑点。同在其它 f.c.c. 金属中所观察到的一样，两套斑点的排列表明两种立方体相的轴是平行的。对于注入合金中形成沉淀相，沉淀相点阵排列的方向与基体的方向是相同的。径向位置的不同表明两种相的点阵

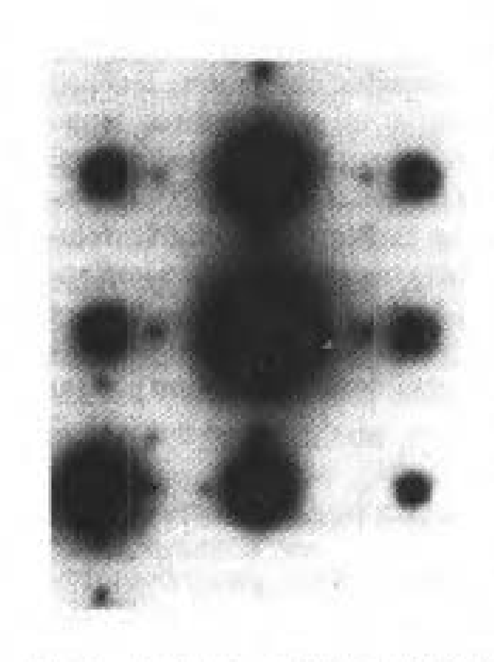


图 6-11　Ni 注入 $2\times10^{20}$ Kr/$m^2$ 的电子衍射花样显示强的 Ni 斑点和弱的 f.c.c.Kr 沉淀物的斑点（Birtcher 和 Liu，1989）

常数是错配的，错配率达 55%。室温下的注入产生半径为几个纳米的沉淀物。时效或在较高温度的注入产生较大尺寸的沉淀物，在 500℃时生长较容易并发展成小平面；然而，这一生长与 f.c.c.Kr 点阵的消失相一致，此现象在 TEM 中温度循环变化时也能观察到。

惰性气体在高压和低温情况下以范德瓦尔斯键结合形成晶体；理论上倾向于密堆结构，且观察到 f.c.c. 结构（Kittel，1971）。较轻的元素需要增加压力和降低温度来形成固体。金属中的孔洞对惰性元素施加 $\propto 1/r$ 的压力。当沉淀物生长时，内部压力降低，固体结构便不能维持。在 Ni 中观察到的最大固态 Kr 粒子的尺寸是 6nm，它对应于 1GPa（10 kbar）的压力。此值正好超过在室温下将大量 Kr 变成固态所需的最小压力 0.8GPa（Birtcher 和 Liu，1989）。

尽管一般认为惰性气体形成固态的平衡结构是 f.c.c. 结构，但是 Kr 注入到 h.c.p. 的 Ti 中产生的却是 h.c.p. 沉淀物（Evans 和 Mazey，1986）。显然，此两种结构在能量上非常相近（Kittel，1971），金属基体可以将它的结构强加于沉淀物的晶体上。然而，将 Kr 注入到 b.c.c. 的 Mo（Evans 和 Mazey，1985）和 Xe 注入到 b.c.c. 的 Fe 中（Templier 等，1986）却没有产生 b.c.c. 的沉淀物。此外，金属基体可以强迫沉淀物（或气泡）按规则的位置排列，称为气泡点阵（Mazey 和 Evans，1986；Jäger 和 Roth，1981）。

### 6.3.3　亚稳结晶相

·p.265·

如果平衡相不能形成或在离子辐照时不稳定，可能形成其它的晶体相来代替，例如在图 6-5 中所见的六方的 ε-$Fe_2C$。此相不是在大块合金中普遍存在的亚稳态的渗碳体（$Fe_3C$）（Hansen 和 Anderko，1958）；由于渗碳体具有复杂的晶体结构，预计不能出现（Hohmuth 等，1983）。ε 相具有简单的 h.c.p. 排列，其 C 原子在 Fe 原子的八面体间隙位置（Pearson，1958，1967）。此相比渗碳体的稳定性稍差，将向渗碳体转变，但是在注入合金中它却能形成且存在。ε 点阵与 b.c.c. 的 Fe 基体是匹配的（Follstaedt，1985b）：

（1210）‖（111）（图 6-5 中的平面）

[0001] ‖ [1$\bar{1}$0] 及 [10$\bar{1}$0] ‖ [11$\bar{2}$]（平面的方向）

ε 相常常表示为 $Fe_2C$，但是通过改变间隙位置 C 的含量，存在一个很宽的浓度范围。Fe 中 C 的溅射系数很低，允许注入 C 的浓度达到 80at%（Follstaedt 和 Knapp，1986a）。在 C 浓度 $\leqslant$ 50at% 时，仅能观察到 ε 相，而在较高浓度时可以观察到散射环。这一限度可以用每一个 Fe 原子有一个八面体间隙的 C 来很容易地解释。这一结果将 ε 相的浓度范围扩展到比早期报道的更高的 C 含量。向 Fe 或不锈钢中注入高浓度的 N 产

生类似的相（Rauschenbach 和 Kolitsch，1983；Yost 等，1983）。304 不锈钢中注入 >50at%的 N 时，表面观察到起皮现象（Antilla 等，1985），此现象后来被解释为，在氮化物中所有的间隙位置被占满后，形成了 $N_2$ 气泡（Follstaedt 和 Knapp，1986a）。

离子束混合产生早期没有报道过的相，很明显是亚稳相。Al-Mn 的层中［图 6-6(b)］在 30 和 150℃时混合形成的合金含有 21—44 at%的 Mn，并确认出一种 b.c.c. 相（$a_0 = 0.519$nm）记为 F 相（Knapp 和 Follstaedt，1987a）。在 Al-V 系中注入 15—26 at%V 形成了一种 b.c.c.（$a_0 = 0.382$nm）结构的相（Karpe 等，1989），且发现了一种成分接近 $Ti_{70}Co_{20}Ni_{10}$的 f.c.c. 相（$a_0 = 0.423$nm）（Lilienfeld 和 Borgsen，1990）。这些实例证明离子束混合不仅形成已知相，也能形成没有观察到的及用其它合金方法可能形成不了的新的组织。

### 6.3.4 非晶相

通过注入非金属获得了一类非晶态金属，具有像熔化淬火产生的那样相同的玻璃态结构［例如 Ni (P)，Ali 等，1977］。然而，许多金属注入非金属形成的却是晶态的化合物。通过研究而获得了对此结果的较为系统的解释，较小的非金属原子形成晶态相，此结果与金属-非金属化合物的晶体结构之间的联系有关（Hohmuth 等，1983）。Hägg 法则（1933）认为如果原子半径比（非金属/金属）<0.59，非金属原子可以占据金属原子密堆排列的间隙位置，这样的化合物将具有简单的晶体结构。较大半径的非金属将形成复

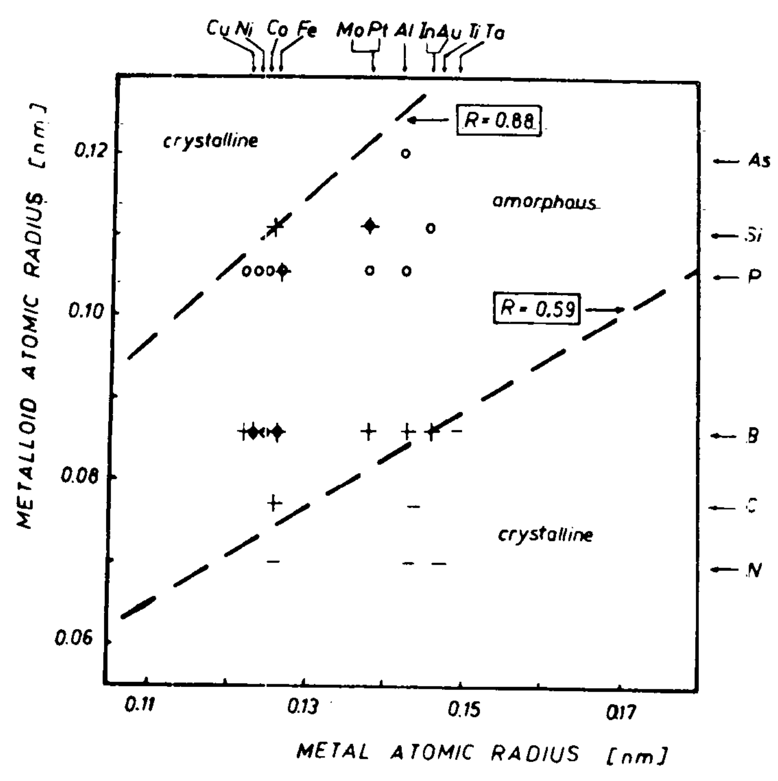



图 6-12　在金属中注入非金属时观察到的非晶相（○，+）和晶态相（-）合金与两种元素原子半径间关系的概括图（Hohmuth 和 Rauschenbach，1983）

杂的晶体结构。图 6-12 画出了注入合金中观察到的随原子半径变化的结构。可以看到，一斜率为 0.59 的直线将晶态与非晶态合金分开。这样的间隙化合物由于比较简单、

密堆结构，被认为在注入合金中成核比较容易，但是注入合金中形成不了复杂相，而是形成非晶相。

·p.266·

Fe-C 系（上述）是一种边界状态（$R = 0.60$），对于它观察到的是间隙化合物 $\varepsilon$-$Fe_2C$。对于 Ni-C（$R = 0.62$）在低温时形成非晶相，在室温下观察到的是六方化合物（Nastasi 等，1988）。这样，在边界状态下，点阵温度可以决定在两种显微结构之间的选择。在 Fe-B 中发现了类似的结果（Hirano 和 Miyake，1988）。

离子注入和离子束混合都可以形成金属－金属非晶态合金，但是后者具有在整个二元成分区间进行研究的优点。最近，对前面和后面过渡元素的体系的非晶态形成区间进行了研究（Bϕttiger 等，1989；Andersen 等，1990），并与其它方法进行了比较。图 6-13 中所示的是 Ni-Ti 系：(a) 是平衡相图；(b) 是一个表示在研究的成分和混合温度下观

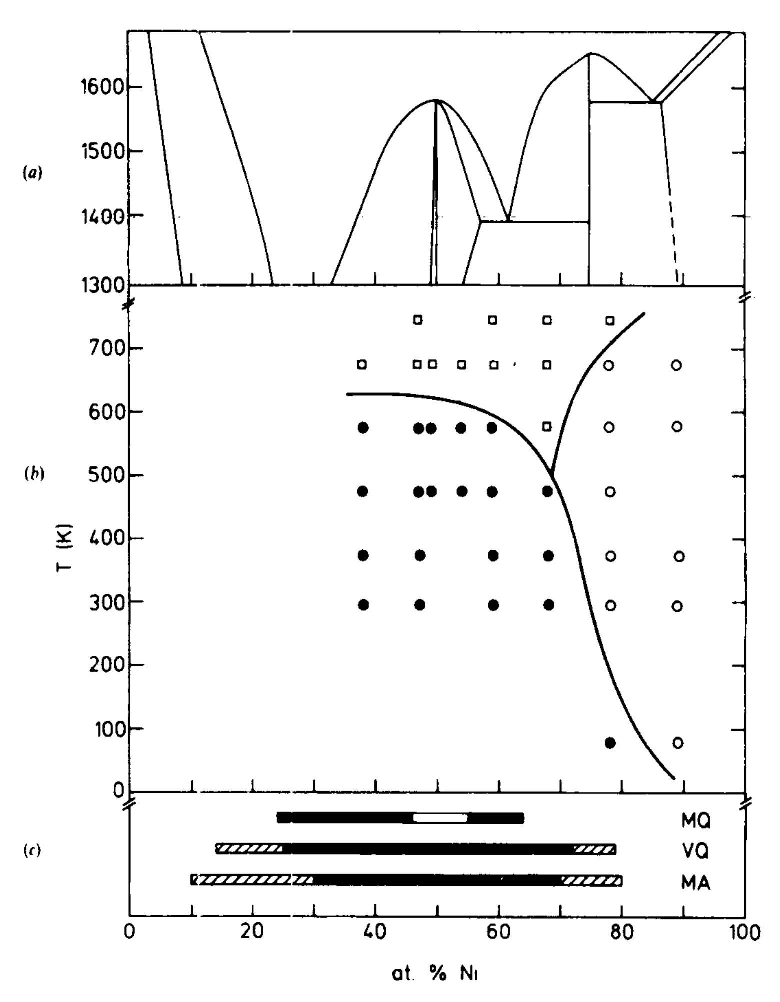



图 6-13　(a) Ni-Ti 相图（Hansen 和 Anderko 之后，1958）；(b) 用 500keV Xe 离子束混合在图中温度下观察到的相：●. 非晶态，○. f.c.c.，□. 未确定晶体；(c) 其它技术的非晶态形成区间：实线条－非晶态；空白条－晶态；暗影条－晶态＋非晶态，方法：MQ－熔化旋转；VQ－溅射沉积；MA－球磨（Bϕttiger 等，1989）

察到显微组织的分布图；(c) 是一个表示其它技术得到非晶态形成区间的条图。在中间成分下，甚至温度也在中间值（约≤600℃），离子束混合法形成非晶态。类似于其它技

术，区间扩展到约 70 at%的 Ni。该范围包括 B2 相的 NiTi，该相是预计出现的，因为通过离子辐照该相被非晶化了（Brimhall 等，1983 和 1984）。

·p.267·

对这些体系，一些一般的结果是值得注意的（Bφttiger 等，1989）。离子束混合法和熔化淬火法的非晶态形成区间是不同的。在一些情况下，即使对温度热峰（约 $10^{12}$K/s）推导的有效的淬火速度非常快，熔化淬火的非晶态形成区间也比较大。离子束混合法形成的合金常常具有两种相，非晶相和基本相。这些特征说明，级联区不是简单的淬火形成非晶态区，而是产生了一些扩散和相的分离。级联区周围的起始层中存在着基本相，且可能不需成核重新生长到辐照硬化区。一般的说，蒸气法和熔化淬火法给出比离子束混合法更宽的非晶态形成区间。

为解释在具有负的混合热的体系中的成分极限，对一种过冷液体的自由能进行了计算并用于非晶态相，且用基本相的自由能曲线的一般切线来得到该种元素在非晶态相中的最小浓度（Andersen 等，1990）。采用有效温度为 700K，这一点不是太好判断的，但是结果看来对温度并不是十分敏感。该研究与试验吻合的比较好：典型的是，除 Fe-Zr 和 Ni-Ti 外，对观察到的 20at%浓度，理论值相差在 5at%以内。非晶态相也可以在具有小的正的混合热的二元系中形成（$\leqslant \pm 15$kJ/mole），但是对此类合金，计算与实际不符。

·p.268·

在许多系统中都进行了非晶态相形成的研究，推导出基于已知的合金的性能来预测它们的形成规则，或同样地，判断相互竞争的晶态相何时能形成，这是非常有用的。已经提出了许多规则，包括那些基于诸如原子尺寸（Hohmuth 等，1983）、单纯的晶体结构（Hung 等，1983）、基本相的结构（Lin 等，1983）、混合热（Alono 和 Simozar，1983；Rauschenbach 和 Hohmuthm，1982）、溶解度（Liu，1987）或化学上的无序（Luzzi 和 Meshii，1986）等。所有这些都涉及到相形成的一些方面，并在一定程度上取得了成功，例如，具有相同结构的元素（像 Cu-Ag）能形成连续固溶体，因此形成非晶态相的可能较小（Liu 等，1983）。还有，具有像 B2 这样简单结构的化合物预计成核比较容易（Hung 等，1983）；但这不能保证受辐照时它们的存在（Brimhall 等，1984）。这些规则中的任何一个都可以找到例外，迄今为止，在离子束合金化方面，还没有能精确预测将形成那一相，能被广泛接受的方法（Bφttiger 等，1989）。然而，所有的规则结合到一起提供一套有用的指导方针。

关于离子束法形成的合金中非晶相怎样形成还没有确切的答案。起初，认为点阵损伤随着剂量的增加而上升并被离子注入元素稳定化（Sood，1982）。然而，在上述提到的局限的范围内，非晶态成分范围与热力学计算相一致，支持了在级联区内非晶态状态被淬火保持下来的模型（Andersen 等，1990）。辐照（Brimhall 等，1983 和 1984；Luzzi 和 Meshii，1986）研究表明，自由能随无序程度增加的化合物将被非晶化。表现出的需要复合的、叠加的离子级联区，可能意味着在非晶化发生之前一定存在无序状态。近期关于辐照化合物的弹性性能的研究表明，化学上的无序对点阵的剪切产生不稳定性，极类似于观察到的金属在接近熔点的现象（Rehn 等，1987）。辐照研究表明离子束法形成的合金中非晶相很容易形成的浓度，但是仍然不可能对在离子注入或离子束混合期间形成的非晶化做充分解释（参见第 9 卷第 10 章第 10.2.4 节）。

### 6.3.5 二十面体相

在发现二十面体相不久（Shechtman 等，1984），在高温（150℃）的离子束混合层中发现二十面体的 Al-Mn 相以较细的晶粒（约 ≤ 30nm）形成，如图 6-2 所示（Knapp 和 Follstaedt，1985；Lilienfeld 等，1985）。电子衍射显示，多至 18 个明显的衍射环（Knapp 和 Follstaedt，1986），它与用高分辨 X 射线衍射发现的原子的配置相符合，这表明晶粒中清楚的发现了二十面体排列。在蓝宝石的基体上产生细晶层是首次确定二十面体相熔点的一个关键步骤（Knapp 和 Follstaedt，1987b）。其它过渡元素与 Al 混合，也形成二十面体相，包括从 V 到 Co 的 3d 金属（Lilienfeld 等，1986）。从一 $Al_{85}Cr_{15}$ 晶粒沿着一五重对称轴（Lilienfeld，1990）拍得的照片如图 6-14 所示，由图 6-14 中的显微衍射花样可见，合金的二十面体对称是非常明显的。

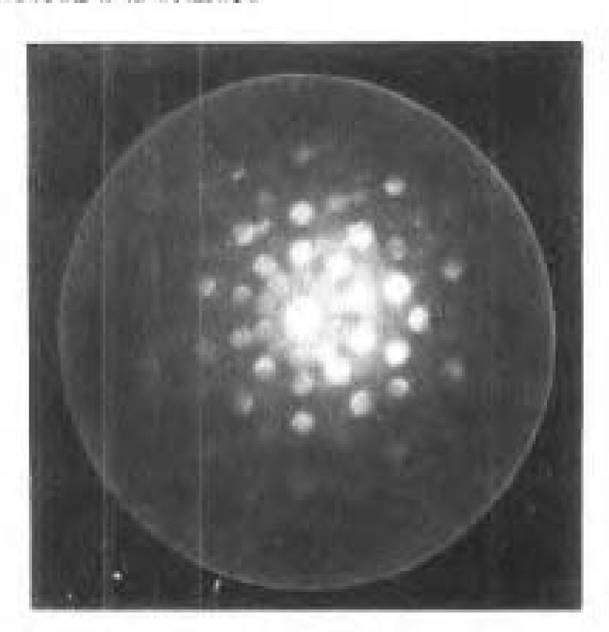


图 6-14 从在 150℃离子束混合形成的 $Al_{85}Cr_{15}$ 二十面体晶粒中得到的五重显微衍射花样，D.A.Lilienfeld 提供，1990

在 30℃混合的合金仅有几个散射环，且不大于 1nm，因此认为它们是非晶态（Follstaedt 和 Knapp，1986b）。二十面体顺序和晶界尺寸依赖于点阵温度表明在 150℃观察到的结构不是在级联碰撞区形成的。相反，有序的晶粒是在合金中的扩散产生的。这一解释建议此相也可能在 Al-Mn 层中的固态相互扩散时期形成的。此相确实形成，但是不是非常有序的；衍射花样不清晰，看不到较弱的斑点（Follstaedt 和 Knapp，1986c）。

·p.269·

在固态下形成二十面体相使人们对二十面体相有了一个新的认识，以前只在熔化淬火时形成，认为它的结构与液态状态有关。另外，可以推论，在辐照期间存在一种在二十面体相和 f.c.c.Al 间的 Mn 的平衡，它允许二十面体 Al-Mn 中 Mn 的最小含量被确定为 15 ± 1at%（Follstaedt 和 Knapp，1988）。最近的研究表明，开始认为是非晶态的 Al-Mn 的熔化-淬火结构，实际上是具有二十面体有序的极细的晶粒（Chen 和 Spaepen，1988）。进一步的研究工作是需要确定在离子束法形成的合金中此结构的机制。

离子注入 Mn 到 Al 中发现产生了有取向的二十面体沉淀物（Budai 和 Aziz，1986）。

通过采用 Al 单晶，从相的单一的取向上可以获得高分辨 X 射线衍射花样，然而，用熔化-淬火的试样仅能得到无规则的花样。此技术允许在测量的严格对称方面有微小的偏差，意味着基于孪晶的结构模型是不正确的（Budai，1987）。用离子束混合法观察到的晶粒尺寸也表明，此类孪晶必须在非常细的尺寸级别上才能产生，对较大单胞的晶体是不可能的。这样，由离子束合金化方法形成的二十面体合金，在这些相的新颖的原子排列方面提供了一种关键性的信息。

### 6.3.6 Al-Ni 离子束法形成的合金

Al-Ni 系说明了亚稳态离子束合金化的几个特征，平衡相图（Hansen 和 Anderko，1958，Singleton 等，1986）包括四个具有不同复杂程度结构、不同成分和成分区间的有序相，在它们的分解温度以上仍保持有序；后一种版本的相图还包括了最近研究发现的第五种相 $Al_3Ni_5$。通过几种离子束方法已形成几种合金，低的溅射系数允许离子注入同离子束混合一样有较大的浓度范围。对应这些方法，所观察到的相列于表 6-1 中，它包括在室温、500℃和低温情况下获得的结果。也给出了室温下平衡化合物的相界。每一种方法在室温下的富 Al 合金中都发现了相同的相。

**表 6-1　Al-Ni 离子束法形成的合金的相**

| 温度/方法 \ 相*/成分 | Al-f.c.c.<br>0—0.02% | $Al_3Ni$<br>25.0% | $Al_3Ni_2$<br>37%—41% | AlNi<br>45%—59% | $Al_3Ni_5$<br>64%—68% | $AlNi_3$<br>73%—75% | Ni-f.c.c.<br>93%—100% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20℃ | | | | | | f.c.c.，h.c.p. | |
| 辐照 | f.c.c. | 非晶 | AlNi | AlNi | | | h.c.p. |
| Ni→Al | f.c.c. | 非晶 | AlNi | AlNi | | | |
| Al→Ni | | 非晶 | AlNi | AlNi | h.c.p. | f.c.c. | f.c.c. |
| 离子混合 | f.c.c. | 非晶 | | AlNi | | | |
| 低温 | | | | | | f.c.c. | |
| 辐照 | f.c.c. | 非晶 | 非晶 | 非晶 | | | h.c.p. |
| 离子混合 | | 非晶 | | 非晶 | | f.c.c. | f.c.c. |
| 500℃ | | | | | | | |
| Al→Ni | | | $Al_3Ni_2$ | AlNi | | $AlNi_3$ | f.c.c. |

* 平衡相，成分是原子百分比

·p.270·

在室温下，用 $Xe^+$ 和 $Ni^+$ 辐照，复杂相 $Al_3Ni$（$DO_{20}$）完全非晶化，但是采用较轻的离子 $Ne^+$ 时仅有部分发生了转变（Nastasi 等，1986；Brimhall 等，1984）。辐照将 $Al_3Ni_2$（$D5_{13}$）转变成 AlNi（β′）结构（Nastasi 等，1985），像预计的一样，它在宽的成分范围内稳定。这两种相在结构上是相关的。在平衡状态下，AlNi 扩展到 42at%的 Ni（Hansen 和 Anderko，1958）。它的有序 b.c.c. 结构（B2，类似于 CsCl）与在 Ni 亚稳点阵上的空位的子化学计量相适应。在 40at%的 Ni 时，在规则间隔的 b.c.c. 点阵的 {111} 面上的空位顺序排列形成 $Al_3Ni_2$（Bradley 和 Taylor，1937）。离子辐照使空位无序，在此较低的、亚稳定浓度下产生 B2 结构（Nastasi 等，1985）。$AlNi_3$（γ′）相具有有序的 $L1_2$ 结构，其中 Al 原子占据四分之一的 f.c.c. 点阵位置。离子辐照起始打乱有序使其变成 f.c.c. 固溶体（Nelson 等，1972），但是继续辐照产生一种 f. c. c. 和 h. c. p. 双相合金，它们具有相近的自由能（Eridon 等，1988）。像在 6.1 节中讨论的那样，纯 Ni（f.c.c.）

在辐照时转变成 h.c.p.（Johnson 等，1979）。

Ni 在室温下注入到 Al 中形成一在 f.c.c. 点阵位置上含Ni 0.2at%的亚稳固溶体（Picraux 等，1980）。在较高的浓度时，非晶区在晶体基体上形成，直到 Ni 浓度在 20—25at%时合金完全转变（Follstaedt 和 Picraux，1984）。在 32at% Ni 情况下，也发现形成 AlNi 沉淀物，Ni 的含量为 36.5 ± 2.5at%（Follstaedt 和 Romig，1985）。此浓度在 AlNi 最小平衡浓度以下，符合上面讨论的 $Al_3Ni_2 \rightarrow AlNi$ 转变。

已经向 Ni 中注入高达 75at%的 Al，且形成的相也已确定（Ahmed 和 Potter，1985）。首先形成的是亚稳态的 f.c.c. 固溶体，Al 的浓度可扩展到 30at%；当 Al 浓度增加到 32 ± 2at%时形成 h.c.p. 相。该 h.c.p. 相形成于斜方化合物 $Al_3Ni_5$ 的成分，但是此两种相之间的关系（如果存在的话）还不清楚。这些 Ni(Al) 相与辐照产生的略有不同，辐照方法在纯 Ni 中观察到的是 h.c.p. 相，然而，对 $AlNi_3$ 辐照形成的是 f.c.c. 固溶体。在 40—60at% Al（40 at%Ni）范围内形成的是 AlNi 相，而在 75 at% Al（25 at% Ni）形成的是非晶相。这样 Ni(Al) 和 Al(Ni) 注入合金具有同样的富 Al 相。

·p.271·

在室温下进行了 0—50at% Ni 与 f.c.c.Al 的离子束混合（Hung 等，1983），在 25at% Ni 时存在非晶相，也观察到了 AlNi 相。在 $Al_3Ni_2$ 的成分下观察到了 AlNi，但是也存在一些非晶态物质。考虑所有的室温下的结果，可以看到，除了在 Ni 中注入低浓度的 Al 没观察到亚稳 h.c.p. 相以外，在相同的成分下，发现同样的相。低的 Al 含量表现出使 f.c.c. 相稳定化，而在 32at% Al 时，形成了 h.c.p. 相。在富 Al 合金中相的一致性及在中间成分观察到的双相合金，说明在辐照期间相与相之间可能建立起了平衡。

已经对低温下几种 Al-Ni 相的稳定性进行了研究，此时，原子的移动能力减弱，亚稳相更容易形成。在 100K 时辐照 $Al_3Ni$，产生像室温下得到的非晶态相（Nastasi 等，1986）。在 77K $Al_3Ni_2$ 转变成 AlNi，但是在 20K 时观察到进一步的转变（Nastasi，1990）：此相首先转变成有序的 AlNi（B2），然后转变成无序的 b.c.c.（A2），最后转变成非晶态。值得注意的是，在 0.2dpa 以后，此相的化学无序首先产生晶态的 b.c.c. 相，结构上无序和非晶相形成需要增加 0.6dpa，在 90K 辐照 AlNi 也使它非晶化（Thome 等，1987）。这些低温辐照结果与在 77K 离子束混合一致，这一点也表明富 Ni 的 f.c.c. 固溶体是稳定的（Jaouen 等，1987）。在 80K 辐照有序的合金 $Ni_3Al$，使其无序得到 f.c.c. 结构，没有观察到 h.c.p. 相（Eridon 等）。

在 500℃时将 Al 注入到 Ni 中，产生以前没有讨论过的显微结构效应（Ahmed 和 Potter，1987）。与在 25℃时高剂量（$2.4 \times 10^{22} Al/m^2$，180keV）获得的高浓度、扩展深度约 3μm 的 Al 不同，500℃下 Al 的分布为 25at%的一平台，并且延伸到较深的区域。在 25℃注入并在 600℃退火得到类似的结果，此情况下曲线可达到 0.8μm 深。在退火期间显微组织的研究和 Al 扩散对温度的依赖性说明，形成了 $AlNi_3$ 并生长到 Ni 的基体中，$AlNi_3$ 再结晶并为 Al 继续向更深处扩散提供晶界通道。再结晶对传输 Al 到这样深度是关键性的，因为在此温度下体扩散（热扩散和辐照增强扩散）是没有意义的。这样，在 500℃时，f.c.c. 和 h.c.p. 相被有序的 $AlNi_3$ 所代替。Ni 含量较低时（$< 1.4 \times 10^{22} Al/m^2$，< 40at% Al），不发生再结晶，Al 保持注入的深度；AlNi 和 $Al_3Ni_2$ 在它们的平衡范围内被观察到。

·p.272·

在 Al-Ni 合金中应该形成的结构是一种二十面体相，因为该相能够在 Al 与过渡族元素从 V 到 Co 间形成（Lilienfeld 等，1986）。然而，此相很明显没有在 Al-Ni 中形成。在 100℃离子束混合到 23at%的 Ni 条件下，没有报道此相的存在（Nastasi 等，1986），在非晶态的 Al 中注入 20at%的 Ni 退火到 500℃时，TEM 中也没有观察到此相（Follstaedt，1990）。

## 6.4 基本的合金现象

在该领域的研究中，把离子注入、离子束分析和 TEM 技术结合在一起，以形成并且描述那些设计出的用来展示合金感兴趣的物理效应的微观合金。在很多情况下，监视系统释放的热以测量合金注入溶质的参数，如它的溶解度、扩散系数、被俘获的结合能等，下面以 Fe-Sb 和 Fe-He-H 为例来说明，Myers 在 1978 年和 Myers 等在 1987 年已对溶质现象的离子束研究进行了综述。在最后一个实例中，通过注入重氢（D）产生了单一的、高浓度的、亚稳定的钯的氢化物相，由此来确定是否在它内部发生了 D-D 核反应。

### 6.4.1 Sb 在 Fe 中的溶解度和扩散

几种非金属元素偏聚到晶界引起断裂韧性丧失，称为回火脆性，锑是其中的一个。由于比较慢的扩散速度，通过传统的冶金技术很难获得这些溶解物在脆性温度（650—850K）的性能。然而，离子束分析具有在离子注入合金中亚微米尺度探索 Sb 在 Fe 中溶解性和扩散性要求的分辨本领（Myers 和 Rack，1978）。进一步，通过直接注入溶质元素到金属中，避免了发生在传统的扩散偶中的可能存在的表面扩散障碍的困难。

在 1130K 对纯 Fe 进行退火消除残余的点阵缺陷并产生大晶粒尺寸（约 0.1mm）的样品，在此样品中晶界扩散不显著了。在 200keV 下向 Fe 中注入 $6\times10^{20}$Sb/m$^2$。在室温注入后，用卢瑟福背散射方法发现近表面区域含 Sb 量达到 12at%。此合金可能高度无序。在 873K 温度下真空退火 0.5h，产生如图 6-15 所示的浓度分布曲线，Sb 的分布仍然有一个峰值，但是由于 Sb 向 Fe 基体中扩散及 Sb 在表面的蒸发，它的幅值明显降低。在峰位和扩展到基体的低幅尾之间，曲线的斜率上出现不连续点，此处在 2.6 at%Sb 和约 0.05$\mu$m 深处。在前表面的相同浓度处也有一个不连续点。在 773K、823K 或 873K 对注入样品退火，引起扩散的尾部向内部增长及从近表面层将 Sb 传输出去；然而，总能观察到近表面的峰位和斜率的不连续。

用 TEM 发现图 6-15 的合金层中含有约 10nm 的沉淀物，该沉淀物是在 b.c.c.Fe 基体上的 FeSb 平衡相。由于固溶体中的 Sb 向 Fe 基体中扩散而形成了浓度的拖尾。在它们的交界面，由于退火足以产生距离 $\bar{D}_t\approx0.2\mu$m 的扩散，所以固溶体和双相区互相之间是平衡的。在交界面处的浓度值是溶解度，在 873K 时 $C_0=2.6$at%（±20%的标准差）。在 773K，发现溶解度值小一些，$C_0=2.05$at%。这些值与在高温下用外推法得到的溶解度值一致。

·p.273·

对几个回火时间的浓度分布进行了测量，并用考虑了沉淀相溶解和 Sb 在表面蒸发

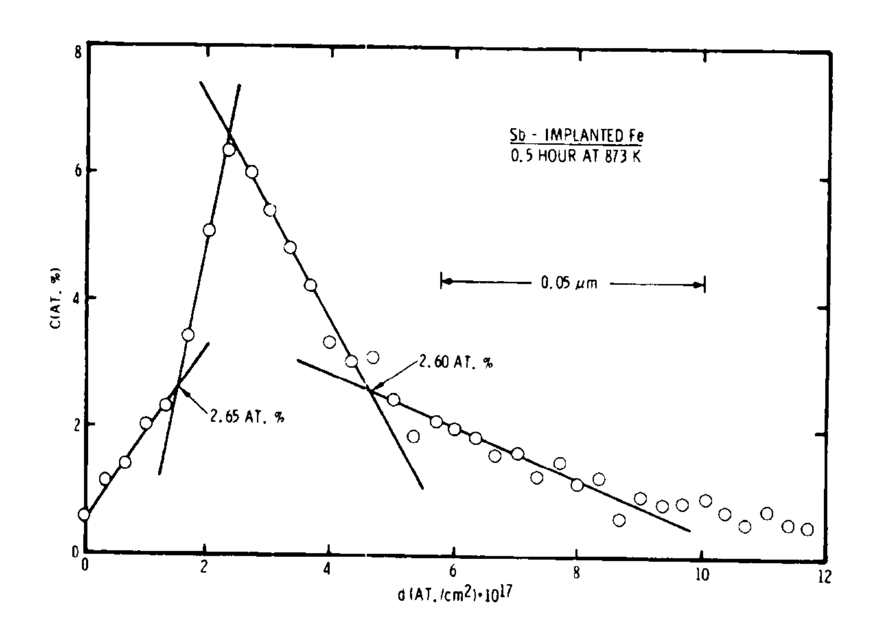



图 6-15　200keV 注入 $6\times10^{20}$Sb/m$^2$，在 873K 经 0.5h 退火后的浓度分布（Myers 和 Rack，1978）。通过使用 Fe 原子密度将用 RBS 得到的深度上的原子面密度转变成图中所示的距离间隔

的扩散方程的数值解拟合。拟合的扩散系数包括在 773K 时的 $3.9\times10^{-21}$m$^2$/s 值（2 级精度系数）。此值比用机械剖面法所得到的结果低约 $10^{-5}$倍。测量的扩散系数比从高温预测外推的值小约 10 倍。然而测量值成功地解释了在回火脆时 Sb 的偏聚速度，且溶解度与观察到的偏聚值相一致。

从一些试验上的特点可以获得这些溶解度和扩散的数据。首先，离子束分析的深度分辨率（约 11nm）足以用来测量 Sb 在基体中的扩散，以及在浓度分布曲线上精确确定不连续点的位置。第二，形成的沉淀物具有高密度且尺寸细小（约 10nm），需要形成的时间比充分扩散到基体中（约 100nm）所用的时间短约 $10^{-2}$倍。这样首先发生沉淀，随后发生在溶解度浓度下，通过溶解向基体中提供物质的扩散，并且此过程较慢。最后，为了测量平衡固溶体，平衡相必须沉淀，像这里通过 TEM 确定的那样。当这些相沉淀时，关于亚稳相的溶解度也应该是可获得的。在 Be 合金中已做了类似的溶解度和扩散问题的研究（Myers，1978）。

### 6.4.2 Ni 中 He 气泡处的氘的陷入



类似的处理用来证明和量化溶解物的陷入效应（trapping effect），例如 Ni 中 He 气泡处的 D 陷入（Besenbacher 等，1982）。在该研究中，首先在室温下以 10keV 注入 $4\times10^{20}$ He/m$^2$。在 TEM 下观察到 He 以约 1nm 直径的气泡沉淀，然后，在本研究采用的温度下气泡停止移动。样品被冷却到 100K，并以 10keV 的能量注入 $1.25\times10^{20}$D/m$^2$。图 6-16（a）显示的是用 TRIM 计算的 He 和 D 的深度分布（Ziegler 等，1985），以及核反应 D($^3$He，p)$^4$He 的有效截面随深度的变化。在整个注入深度上有效截面是常数，但是当深度超过 0.5μm 时却明显减少。这样质子的产额测量出残留在注入层中 D 的量。

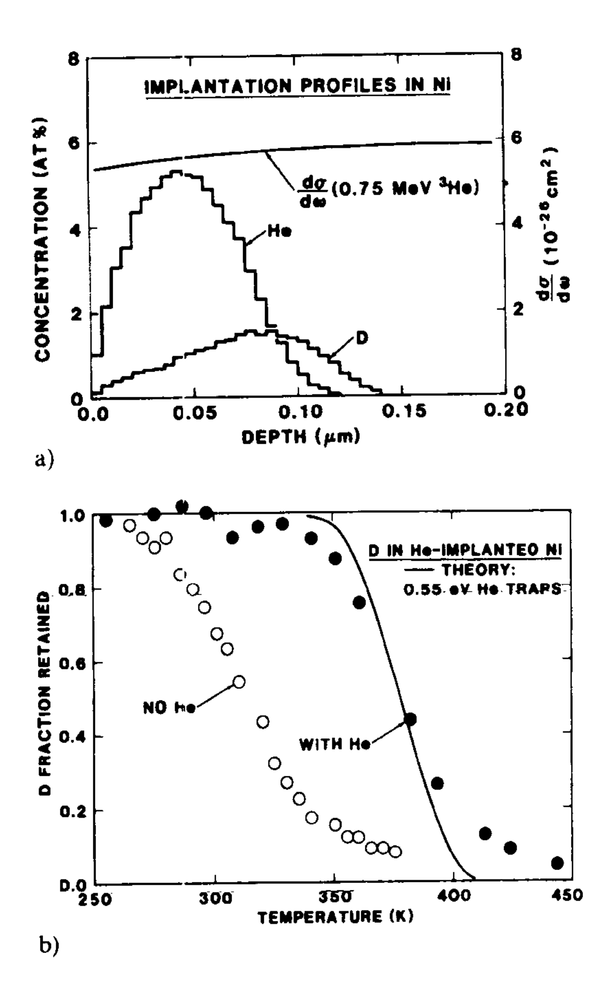



图 6-16 (a) 在 Ni 中沿深度方向计算所得的 10keV，注入 $4\times10^{20}$He/m$^2$ 和 10keV，注入 $1.25\times10^{20}$D/m$^2$ 及 D ($^3$He, p)$^4$He 核反应的有效截面分布曲线；(b) 以 2K/min 的速率升高温度时残留在陷井中的 D 的比例分数（Myers 等，1989）

在图 6-16 (b) 中，画出了以 2K/min 的速率升高样品温度时，注入深度处的 D 的残留量的比例分数与温度之间的关系。也画出了没有 He 时相同试验的结果。在 370K 时，有 He 时，D 从注入区迁移，明显高于没有 He 时的温度（310K）。这一偏离证明在 He 气泡处 D 的陷入。事实上，在没有 He 时的逃逸温度比 D 仅由于扩散离开的温度 200K 要高，这意味着 D 也被在注入时产生的点阵损伤捕获（但是非常弱）。

镍是较适合于这类试验的，因为认为氢的同位素极其容易穿过它的表面；这样，当 D 从陷井中热释放时，它可以扩散到表面并离开样品。D 离开注入区的传输通过用数值的方法求解一系列相关的差分方程来处理，该方程考虑了与 He 陷井的结合、在基体中的扩散及在表面的逃逸。结合焓校正到适合于观察到的释放值，像通过用 0.55 eV 捕获强度的数据得到的理论曲线显示的那样。

这一结合焓以及在其它金属中 D 同 He 的结合焓与在 He 气泡壁上化学吸附的值相一致（Myers 等，1989）。He 的化学惰性使它在金属中不能溶解，并形成孔洞，孔洞的表面像裸露的金属一样吸附氢。由于表面具有低的电子密度，对 D 是有吸引力的位置。在金属中 D 同空位的结合也广泛地使用类似的方法描述。用离子束方法确定的在金属中的这种陷入和其它的溶质反应，Myers 等已进行了评论（1987 和 1989）。

·p.275·

### 6.4.3 探索冷聚变：Pb-D

在1989年，据报道Pb电极与D的电化学充电能引发D-D聚变，甚至具有显著的热输出能力（Fleischmann和Pons，1989）。此报告将高密度的D与聚变联系在一起，必要条件是D/Pb比例约≥1.0。早期的工作是在35K注入获得的D/Pb比例为1.3±0.2，其中D是不可移动的（Möller，1982），基于前人的工作，离子注人D到Pb中被认为是一种探索高D浓度的方法。注入产生了一种氢化物相，在D/Pb = 1.0时，D排列在f.c.c.Pb点阵的八面体的位置（Trverse和Bernas，1987）；电化学充电也形成了氢化物，但是D/Pb≤0.9（Knapp等，1990）。

在最近的研究中（Myers等，1990），在41K时以10keV的能量注入$3.9\times10^{22}/m^2$的D。残余在样品中的D由D（d，P）T（T-氚）反应测量。反应的产额通过数学模型进行计算，该数学模型采用了从TRIM（Ziegler等，1987）得出的注入深度曲线、样品中的核有效截面与深度之间关系和D/Pb = 1.6±0.3的饱和D浓度。注入后样品保存在41K，打开带电粒子检测器，对从可能的核聚变反应中产生的质子和氚核进行计数。8h以后，对于1.4个计数的背底，仅只观察到了一个计数。如此微不足道的产额，使可能的核聚变限制在$\leq2\times10^{-21}$核转变/D-s速度以内。在81K也没有观察到聚变，加热到室温也没有。在Zr和Ti上类似的研究也得到了类似的对聚变速度的限制。

在Pb中的聚变速度的这一限制不像其它研究（例如$\leq10^{-24}$次转变/D-s；Knapp等，1990）的那样低，但是此试验是唯一的一个研究如此高D/Pb比例的试验，超过D/Pb = 1.0的D在加热试样期间通过在120K的逃逸与约200K时残余D的逃逸相比也可以确定。超化学配比的D被认为是占据了四面体位置并由于避免被八面体节点的牢固结合而快速扩散，在D/Pb > 1.0时填充八面体位置。

## 6.5 改善宏观性能的表面合金

本节讨论具有改善与表面相关的宏观性能的离子束法形成的合金。广泛考虑的两个领域是机械性能和抗腐蚀性，以下讨论的是具有降低摩擦和/或磨损，增加硬度和强度，降低水腐蚀速率或腐蚀和磨损速率同时降低的合金的重要实例。已经有过对用离子束法改性得到的这些或其它的与表面相关的性能的评论（Herman，1981；Picraux，1984；Clayton，1987）。在这两个领域中看到的效益，正在促进工业上用的由几种钢材和Be，Ti，Zr，Co和Ni的合金制成的零件的离子束处理的发展（Armini，1986；Dearnaley，1987；Sioshansi，1987）。

·p.276·

离子注入对工程零件的使用有几个吸引人的特点。此种处理可以用到产品最终处理上，而尺寸不发生变化。它仅对合金的表面层进行改性，而不是对整体合金处理。不像一些涂层那样需要升高温度，零件可以在室温注入以避免基体机械性能的变化。注入层的形成是把原子注入到表面以下，这样比涂层具有更好的结合力。然而，此方法也存在着缺点：注入一般是一视线过程，形成非常薄的合金，对掠射入射由于溅射刻蚀而受到

很大限制，处理价格相对比较高。因此，处理的零件通常是高附加值，必须在轻度磨损或腐蚀环境下需要很好保持尺寸精度的零件。

### 6.5.1 注入 N 减少钢的磨损

N 的注入广泛用来降低各种钢和零件的磨损速度（Picaux，1984；Hirvomen，1984）。一般情况下认为，N 的注入使表面硬化，因此增加耐磨性，但是在一些情况下，其它的机制是非常重要的。N 注入 Fe 和钢中所观察到的相成为一种解释磨损行为的基础。已由 TEM 和 Mössbauer 谱仪确定了 N 注入到纯 Fe 中所产生的相（Rauschenbach 和 Kolitsch，1983；Moncoffre，1987）。N 使 Fe（f.c.c.）的奥氏体的 $\gamma$ 相稳定，浓度可以高达 11 at%，而不是 $\alpha$ 相铁素体（b.c.c.）。随着 N 含量的增加，形成 $\alpha'$ 马氏体（b.c.t.）和 $\alpha''$-$Fe_{16}N_2$（b.c.t.），而在最高的剂量时，形成了 $\varepsilon$-$Fe_2N$（六方），$\varepsilon$ 相发现含有 25—33 at% 的 N，此浓度范围经常用来改善机械性能。对于 Fe，N 注入的饱和浓度为 33 at%（Singer，1984b）。

钢中注入 N 的显微结构与 Fe 中的相类似，但是钢中的其它元素导致深度曲线和成分的不同。在不锈钢中，Cr 的浓度 > 10 at%，N 的分布是理想的高斯分布（Singer，1984b），但是在 Fe 和低合金钢中，特别是在注入期间温度升高时，N 可以向表面迁移（约 ≥50℃）（Moncoffre，1987）。这一差别被认为是由于 N 与 Cr 结合，使 N 不能移动，而在缺乏 Cr 时，N 可以重新分布。N 也可以使奥氏体稳定化（Carbucicchio 等，1981）并在高浓度时形成氮化物，包括 $\varepsilon$ 相。然而，来源于钢中的碳进入这些相的点阵结构中并与其结合可能形成的是碳氮化物（dos Santos 等，1983）。

N 注入获得的磨损的降低一般认为来源于它强化了近磨损表面的金属。已提出几种机制，但通过以上提到的观察到的显微结构及对照其它试验，确定有两种是可适用的（Hubler，1982）：1）间隙 N 的强化作用，认为 N 在位错处积累，并阻碍它们的运动；2）氮化物沉淀强化，它抑制位错的运动。更进一步的，在高 N 浓度时，表面层可能也几乎完全转变成硬的氮化物相。这样与用其它元素注入时也将存在的点阵缺陷和压应力相反，认为含 N 的相直接与此优越性有关。

·p.277·

304 型不锈钢具有亚稳态的 f.c.c. 结构，当表面进行机械抛光（Singer 等，1988）或进行滑动磨损（Follstaedt 等，1983）时将转变成 b.c.c.，需要进行特殊的考虑。转变了的表面层比较脆，在滑动磨损期间会脱落。注入低浓度的 N 使奥氏体稳定化，将导致表面软化，在磨损试验时很快被磨掉（Singer 等，1988），但是尽管如此也降低了滑动磨损（Fayeulle 和 Treheux，1987）。高浓度的 N（45 at%）可以注入到 304 的表面形成主要为 $\varepsilon$-（Fe，Cr）$_2$N 相的表层；用此种方法处理也观察到了滑动磨损的降低（Yost 等，1983）。

总之，N 注入到钢中，很多研究人员都观察到了磨损的降低。然而，值得注意的是，对整体硬化了的轴承钢没有获得收效（Carosella 等，1980；Pope 等，1984）。一般认为较软的钢上的收益来源于表面的强化。然而，问题仍然是关于此处理的一个方面：在超出注入深度的情况下仍然观察到磨损速度的降低（Lo Russo 等，1979）。起初假设 N 先于磨损表面在钢中迁移较深（Hartley，1979），但是对这样迁移的证据存在着争论

(Singer 等，1984a)。也有假设认为 N 的注入在接触的零件间引起一种轻微的、氧化的状态，该状态即使在注入层磨掉以后还存在（Hale 等，1987)。尽管这种持久的磨损的降低还不十分清楚，它的存在看来毋庸置疑。

### 6.5.2 注入 Ti + C 降低摩擦和磨损

用来改善钢的摩擦学性能的第二种处理方法是在相同的深度注入 Ti 和 C。此种处理比广泛采用的 N 的注入更具有优越性（Follstaedt，1985a)。然而 Ti 是较难注入的，它的质量较大（图 6-8）导致了表面合金层较薄。第一个优点是 Ti + C 注入同时降低摩擦和磨损，而 N 一般只降低磨损。第二，Ti + C 处理迄今为止对所有钢都有降低作用，而 N 对硬轴承钢如 52100 和 440C 没有什么作用。对 440C 球轴承正在研究 Ti + C 的注入处理，该轴承用于美国宇宙飞船的主火箭发动机上（Ng 和 Naerheim，1987)。

440C 注入 Ti + C 的结果示于图 6-17，对于销盘试验，该图比较了注入的盘和未注入的盘的（a）最大磨损深度（MWD）和（b）摩擦系数（Pope 等，1984)。在图 6-17（a）的顶部，针对在水平轴上的销的载荷，给出了施加到盘上的计算的最大 Hertzian 应力。在高达 600g 载荷，Hertzian 应力达 440C 钢在最大硬度（1840 MPa）时的屈服强度 1.5 倍条件下，在 1000 转内，发现摩擦和磨损一致保持降低。对 304 钢，即使在 3.5 倍屈服应力时仍获得了收效（Follstaedt，1985a)。除了改善钢的性能外，Ti + C 降低了 Co 合金的摩擦和磨损（Dillich 等，1984)，且这种优点认为在 Ni 合金中也可以得到（Follstaedt 等，1989b)。

这些收效已与 Fe 中注入 Ti 和 C 时形成的非晶相紧密联系起来。所有这些钢都被非晶化了，无损伤地穿过磨痕观察到了非晶态层（Follstaedt 等，1984c)。对典型的注入浓度，Fe 注入 Ti 和 C 的非晶相是三元相；例如，形成该相需要 20 at% 的 Ti 和 4 at% 的 C（Knapp 等，1985)。在钢中当 Ti 和 C 都约 $\geqslant$20 at% 时，可以观察到收效和非晶态相，该成分是在三元成分的范围内，对于较高的 Ti 浓度，在不锈钢中非晶态层内，发现 Ti + Cr 混合碳化物的小的沉淀物（10—20nm）(Follstaedt 等，1989)，该沉淀物可能对改善性能有所贡献。

·p.278·

最近的两个研究表明 Ti 和 C 在提供持久的摩擦学收效方面都起了本质的作用。在高 Ti 浓度（50 at%），通过离子束混合，可以形成二元的非晶态 Fe-Ti 合金（Hirvonen 等，1986)，这一点同辐照研究的结果相同（Brimhall 等，1984)。在 304 上非晶态 Fe-Ti 的摩擦磨损行为与同一合金注入高剂量的 C（$3\times10^{21}$C/m$^2$，50 keV）相比，发现 C 明显增加具有低摩擦的圈数（Hirvonen 等，1987 和 1990)。第二，C 注入到不锈钢中最近发现产生非晶态合金，其中 Cr 的作用类似于 Ti 使非晶态相稳定，从而代替在纯 Fe 中形成的 $\varepsilon-Fe_2C$ 相（Follstaedt 等，1989c)。单独注入 C 也有效，但是不能持续很多圈，在销上加高载荷时也没有观察到像 Ti + C 的效果。这两个比较意味着 Ti 和 C 的单独的非晶态层都能对摩擦学行为有一定的改善作用，但要延长收效需要两种元素同时存在，与其它非晶态合金比较说明，Ti - C 处理给出了超性能（Follstaedt 等，1989b)。

当前研究的目的是确定非晶态的 Fe（Ti，C）层是怎样减少摩擦磨损的，两个因素显得很重要。第一，该相比钢的基体硬。从早期的研究中可以推导出硬度（Follstaedt

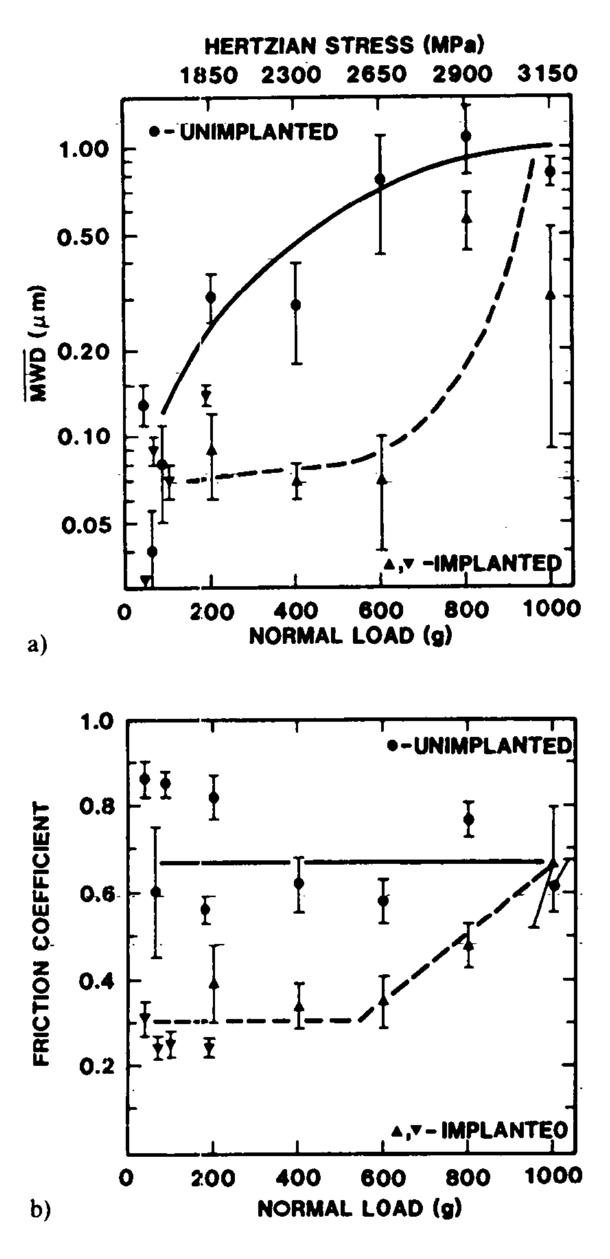



图 6-17　440C 钢未注入和注入 $2\times10^{21}$ Ti/m$^2$，180-90 keV，加 $2\times10^{21}$ C/m$^2$，30keV 的销盘试验摩擦 1000 圈后，(a) 平均最大磨损深度 (MWD)；(b) 摩擦系数与 440C 销上加荷重之间关系 (Pope 等，1984)

等，1985a)，但是现在在 440C 钢上用约 100nm 深的压痕可以直接观察到 (Bourcier，1990)。第二，磨损表面的氧化对确定摩擦的级别和磨损速度显得非常重要 (Pope 等，1988；Fayuelle 和 Singer，1989)。



### 6.5.3　高强 Al (O) 合金

最近发现将 O 注入到 Al 中产生具有非常高流变应力的硬表面层 (Bourcier 等，1990 和 1990b)。在此工作中，O 以 5 种能量 (200—25 keV) 注入，得到了一近乎常数成分 20 at%的 O 含量且扩展到 500nm 深的表层。通过采用一种极低载荷的硬度计，获得了在

≤100nm 深度内穿透深度和载荷之间的关系曲线。曲线用通过大应变、变形的有限元模型获得的数值模拟来拟合。模拟考虑到压头的形状，纯 Al 基体的压缩屈服强度（41MPa）和注入层中较高的流变应力，该流变应力校正到与试验结果相一致。在注入试样中获得的穿透深度仅仅是 Al 中同样载荷下的约 1/12，且对此层需要 2900 ± 400MPa 的流变应力。将此合金在 550℃退火 1/2h 后发现有所降低，但是仍为很高的值 1200 ± 400MPa，注入合金的流变应力超过完全硬化的 440C 轴承钢的屈服强度，1840MPa，是最强的工业 Al 合金的几倍。

注入合金的显微结构如图 6-18 所示。电子衍射花样必须被倾转到离开晶带轴，以便检测低强度的在每一个（强）Al 基体斑点附近的散射球，如图 6-18（a）所示。由一个散射球得到的暗场像显示出高密度的直径在 1.5—3.5nm 之间的细小的沉淀物，如图 6-18（b）所示。也对退火的合金进行了研究（Myers 和 Follstaedt，1988；Bourcier 等，1990a），它们的显微结构对了解注入合金中的沉淀物的基体结构有用。在 550℃退火 1/2h 产生较大的 $\gamma$-$Al_2O_3$ 沉淀物（直径 4—10nm），为立方尖晶相。$\gamma$-$Al_2O_3$ 的立方体的轴与 f.c.c. 基体 Al 的轴平行排列，尖晶的斑点几乎与每一个 Al 的斑点相重合。该相具有一个 f.c.c.$O^{-2}$ 离子的亚点阵，和 $Al^{+3}$ 在 {111} 面上的有序排列。此排列使亚点阵的晶胞尺寸扩大一倍到 0.790nm，并给出了与 Al 的无关且容易观察的附加斑点。对于注入的合金缺少此有序的斑点，意味着它的沉淀物是无序的 $\gamma$-$Al_2O_3$，其 $Al^{+3}$ 离子位于与 Al 具有基本上相同尺寸的 f.c.c.$O^{-2}$ 点阵上随机的间隙位置中。

·p.280·

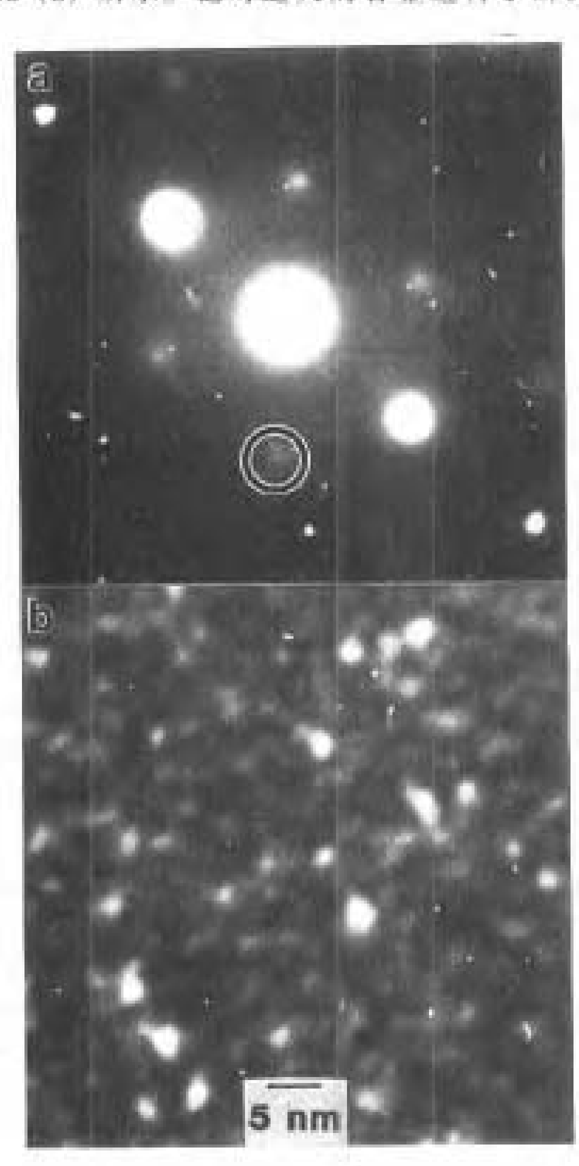


图 6-18 （a）Al 注入 20 at%的衍射花样，倾转离开（110）晶带轴；（b）析出氧化物的暗场像，用的是（a）中的漫散射环得到的图像

在假设所有的 O 都析出的条件下，沉淀物的尺寸和集聚结合已用来建立硬化模型（Bourcier 等，1990a 和 b）。即使该模型应用于非常高的沉淀物密度和体积分数（20%），对超乎寻常的高的强度也给予了充分的解释。注入合金的较高强度来源于较小的沉淀物尺寸和相当高的沉淀物密度，通过注入 O 或 N 很早就发现铝可以被硬化（Ohira 和 Iwaki，1987）。上述研究通过对层的强度的定量说明，并用传统的硬化机制给予解释，拓宽了早期的工作。数学模型是计算的

一个基本部分；在减少压痕深度方面，强度增加到 Al 的 80 倍没有充分反应出来，这是由于即使在穿透深度小于 1/5 注入层的厚度的情况下，软的基体对变形也有影响。

### 6.5.4 Fe 基合金的水腐蚀

利用离子注入来降低 Fe 及其合金在酸性的或氯化物溶液中的腐蚀速度已被很多人研究过，并在最近的评论（Clayton，1987 和 1989）中进行了总结。金属在这些溶液中的阳极化常常用来测定减轻金属进一步溶解的钝化表面层的形成，也用来测量钝化层所提供的抗点蚀的程度。注入 Cr，Cr + Mo，Cr + P，Ta，N 或 B 已获得了增加抗腐蚀的能力，但是在一些情况下，抗腐蚀性的改善依靠基体合金的成分，离子束混合法也用来形成抗腐蚀表面层。

众所周知，Cr 注入到 Fe 中增加抗腐蚀性，与浓度的关系与基体 Fe-Cr 合金得到的相一致，这样，注入建立了具有不锈钢抗腐蚀性能的表面层。Cr 浓度的作用比注入的其它任何作用，像点阵损伤作用等都重要。在 Cr 注入到轴承钢中也发现了这些好处（Wang 等，1979），且 Cr + Mo 或 Cr + P 的双相注入甚至更有效，这也与体合金的结果相一致。

这两种钢抗点蚀能力的增加对在喷气机的发动机轴承上应用很有潜力，这些轴承在存放和在海上使用时发生腐蚀。对轴承钢的注入产生的效益导致美国海军着手改进轴承钢球的处理规程来适应此种处理，并改进了轴承的种类（Smidt 等，1987），已经被研制出来一些装置，能对这些弯曲形状的零件在注人时进行旋转和散热，而且能减少溅射效应。产品规模的计划处理费用是 82.50 美元/轴承。人们热衷于表面合金化另外的考虑是，像 Cr 这样仅需要用来改善表面性能的昂贵的或战略上的元素，可以使用非常少量，而不是在整体材料上都采用。

·p.281·

一些具有更好抗腐蚀能力的 Fe 基合金是含有 Cr 和 P 的金属玻璃，Sorenson 等（1986，1988）已采用 P 注入到块状的 Fe-Cr 合金中形成钝态的表面合金，并研究了 P 的含量和合金结构对腐蚀行为的影响。Fe-6Cr，Fe-10Cr 和 Fe-18Cr 的结果说明了当 Cr 和 P 同时存在时，引起电化学性能改善的机制。合金用 100keV 的 P 注入形成约 100nm 厚度的改性层。在含有 500ppm 的 Cl 的 0.1N 的 $H_2SO_4$ 溶液中，对 600mV 的极化测量了腐蚀电流。P 的注入降低了 Fe-10Cr 的腐蚀电流，增加了 Fe-6Cr 的腐蚀电流并增加了点蚀，而对 Fe-18Cr 没有影响。

这些似乎矛盾的结果用钝化膜形成的电流模型可以解释。Fe-6Cr 合金有形成钝化层的临界的 Cr。对于不含 Cl 的溶液，认为 P 增强 Cr 的溶解速度并加速钝化层的形成，但在腐蚀性更强的 Cl 溶液中，它也增强点蚀速度。Fe-18Cr 合金中的 Cr 含量足以很容易的形成钝化层，P 对此合金作用很小，它已经是非常耐蚀的了。P 的注入对中间合金 Fe-10Cr 具有改善作用，因为它有形成阻挡层所需的足够的 Cr，P 增强了 Cr 从金属向层中的溶解。对几种剂量的 P 的研究表明，在高浓度（20—30 at%P）时，获得的效果最好，此时合金已从晶态的 b.c.c. 相转变成非晶相。在此 P 浓度下，形成了一较厚的钝化层，相对于基体的 Fe-10Cr 合金，腐蚀电流降低了约 $10^{-4}$ 倍，产生类似于 Fe-18Cr 的性能。

P 注入结果首次证明了离子注入增强低 Cr Fe-基合金的钝化性能。此研究以可控制

的方式采用离子注入改变近表层的成分并形成了一非晶态的表面合金。此机制适用于大块的合金，这些研究因此也属于 6.4 节的范畴。

### 6.5.5 减轻 Ti-6Al-4V 的腐蚀和磨损

N 的注入也大大地改善了 Ti 合金的机械性能。已发现对工程合金 Ti-6Al-4V（重量百分比）的摩擦和磨损有显著的降低（Oliver 等，1984），摩擦系数从 0.48 降低到 0.15，磨损体积减少超过 100 倍。在注入了 N 的 Ti-6Al-4V 中，Ti 和 N 产生强烈的化学反应形成 TiN 沉淀物（Vardiman 和 Kant，1982）；用这种处理也观察到了疲劳性能的改善。钛合金一般认为不耐磨，因此对这类零件进行 N 的注入引起人们的兴趣。比较成功的离子束法的商业应用之一是，由 Ti-6Al-4V 制成的臀部和膝部人工关节注入 N，它是在产品的基础上处理的（Sioshansi，1987）。

·p.282·

例如，用 Ti 零件的假肢代替股骨头的球，与一种由超高分子量聚乙烯（UHMWPE）制成的配合件相对运动。Ti 合金由于具有生物兼容性和体机械性能而被选用；N 也是一种置于体内的零件中可以接受的元素。Williams 和 Buchanan（1985）已进行了有关将 N 注入到这对摩擦副中的基本研究。他们设计了一种电化学电池，用一柱状 Ti-6Al-4V 电极在两个压向它的 UHMWPE 垫之间转动。电解液是 0.9%的 NaCl 溶液和 10%的牛血清加上模拟体液。对未注入和注入了 20 at%N 的电极，在电极上加上 - 100mV 阳极电位，在滑动磨损期间观察到的腐蚀电流如图 6-19 所示。尽管数据分散，数据还是明显的分

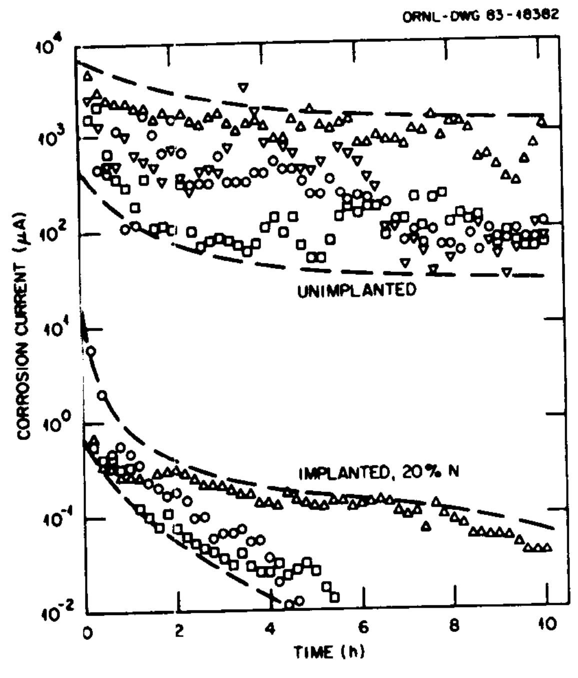



图 6-19 对未注入和注入 N（20at%）的 Ti-6Al-4V 电极，腐蚀电流与时间的关系［J.M.Williams 和 R.A.Buchanan. Ion Implantation of Surgical Ti-6Al-4V Alloy, Materials Science and Engineering 69（1985），237—246，Figure 2］

开并显示出注入 N 的腐蚀电流减少超过 100 倍。

对滑动表面的测定表明此种处理也减少了磨损（Williams，1985）。未注入电极严重地变黑，与垫接触时被划伤，而注入的像试验前一样为光滑的镜面抛光的表面。磨损电极的轮廓线测量说明，磨痕的最大深度由 30—80μm 减少到 ≤1μm。进一步，对于注入的电极，UHMWPE 垫的磨损也降低。假肢的 Ti-6Al-4V 和 UHMWPE 中的元素受机械磨损和化学腐蚀联合侵蚀。在此例中，氮的注入降低了两种机制的侵蚀。

## 6.6 结 束 语

我们已对通过离子注入和离子束混合形成的表面合金在许多方面比较了解了，这是因为在这些处理时发生了基本原子过程。新合金的显微结构可以对照已被认可的大量背景资料来判断。经常地，初始材料被转变成亚稳态的固体，包括过饱和固溶体、无序的晶体相、金属玻璃和准晶体。对这些相的出现，发现了系统化的趋势，并已公式化成为预测的指导方针。在本章中，我们通过研究离子辐照合金化来获得对相的预测的更多指导信息。辐照合金的显微结构对辐照损伤研究也很重要，例如，确定反应堆中使用的合金的发展。

通过将离子注入和离子束分析的深度分辨本领（常常约 0.1μm）这两种特殊性能联合在一起，亚微米级的合金可以按展现溶质现象的要求来处理，例如陷入、沉淀和溶解及扩散等。在比可能采用的其它研究方法更低的温度下，这些过程可以定量地提供体合金现象所关心的基本信息。6.4 节中提供的方法可以扩展到其它合金中，例如，研究溶质在位错处的陷入或获得相图，包括三元体系的溶解度等（Myers，1978）。

·p.283·

离子束处理改善摩擦学和电化学性能的能力使它们已在商业产品上获得应用。美国、英国和欧洲的一些服务公司现在对工程零件提供离子束处理业务，可以说此项产业正在稳定增长。同与其竞争的处理方法相比，离子束处理被商业接受是由技术上的优势和经济上的费用两方面考虑来决定的。一般来说，在特殊应用的场合采用此种处理，如植入到体内的医疗器件的处理。

两种最近的发展对离子束合金化的前景看来很重要。第一，离子束与气相沉积结合起来成为同一过程称为离子束辅助沉积（IBAD）（Hubler，1989）。在沉积的同时进行注入，形成一种结合力非常好的且具有由离子束派生而来的新的性能。第二，一种称为等离子体源离子注入（PSII）的新技术已研制出来用于气体元素的离子注入（Conrad，1989）。在靶周围形成等离子体，在偏压作用下将离子加速进入靶内。此方法从所有方向将离子注入到靶中，对曲面是法线方向。这样，对曲面的溅射减少，此种处理据说价格大幅度降低。以上两种方法都有可能获得商业应用。

本章主要论述了由注入到金属基体，或将两种金属用离子束混合而形成的金属的合金。除了离子束众所周知的用于半导体上以外，也用于其它材料的改性。目前也进行了陶瓷的离子束处理（White 等，1989），目的是改善表面的机械性能和光电性能。也对聚合物进行了处理，来形成具有不同的光学的和电的性能新的材料（Davenas 等，1989）。这些实例证明离子束处理并不局限于在金属和半导体上的应用，而是在现代材料的整个

范围内都可以发现有用之处。

## 6.7 致 谢

作者要对许多对本章的撰写做出了贡献的同事表示感谢，他们当中有的对其研究工作给予了有价值的讨论，有的与作者进行合作研究，此工作受到美国能源部的支持，合同号为 DE-AC04-76DP00789。

## 6.8 参考文献

Ahmed, M., Paotter, D. I. (1985), *Acta Met.*, 33, 2221.

Ahmed, M., Potter. D. I. (1987), *Acta Met.* 35, 2341; *Mat. Sci. Eng*, 90, 127.

Ali, A., Grant, W. A., Grundy, P. J. (1977), *Rad. Eff.* 34. 215: also (1978), *Phil. Mag* B37, 353.

Alonzo, J. A., Simozar, S. (1983), *Sol. State Commun.* 48, 765.

Andersen, L. -U. A., Bottiger, J., Dyrbye, K. (1990), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 157, 187: also, Nucl. Inst. Meth. *B*51, 125.

Antilla, A., Keinonen, J., Uhrmacher, M., Vahvaselka, S. (1985), *J. Appl. Phys.* 57, 1423.

Armini, A. (1986), *Industrial Heating* (January). p. 17.

Atwater, H. A., Thompson, C. V., Smith, H I. (1988), *J. Appl. Phys.* 64, 2337.

Bentley, J., Stephenson, L. D., Benson, R. B, Jr., Parrish, P. A., Hirvonen, J. K. (1984), *Mat. Rec. Soc. Symp. Proc.* 27, 151.

Besenbacher, F., Bottiger, J., Myers, S. M. (1982), *J. Appl. Phys.* 53, 3547.

Biersack, J. P., Haggmark, L. G. (1980), *Nucl. Inst. Meth.* 174, 257.

Birtcher. R. C., Liu, A. S. (1989), *J. Nucl. Mat.* 165. 101.

Borders, J. A., Cullis, A. G., Poate, J. M. (1976), *Inst. Phys. Conf. Ser.* 28, 204.

Borders, J. A., Poate. J. M. (1976), *Phys. Rev. B* 13, 969.

Bottiger, J., Dyrbye, K., Pampus, K., Poulsen, R. (1989), *Phil. Mag.* A59, 569.

Bourcier, R. J. (1990), Private communication.

Bourcier, R. J., Myers, S. M., Polonis, D. H. (1990a), *Nucl. Inst. Meth.* *B*44, 278.

Bourcier, R. J., Follstaedt, D. M., Myers, S. M., Polonis, D. H. (1990b), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 157. 801.

Bradley, A. J., Taylor, A. (1937), *Proc. R. Soc. London* 159. 554: *Phil. Mag.* 29. 1175.

Brimhall, J. L., Kissinger, H. E., Charlot, L. A. (1983), *Rad. Eff.* 77. 273.

Brimhall, J. L., Kissinger, H. E., Pelton, A. R. (1984), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 27. 163.

Budai, J. D., Aziz, M. J. (1986), *Phys. Rev.* *B*33. 2876.

Budai, J. D., Tischler. J. Z., Habenschuss. A., Ice. G. E. (1987), *Phys. Rev. Lett.* 58. 2304.

Buene, L., Jacobson, D. C., Nakahara, S., Poate. J. M., Draper, C. W., Hirvonen, J. K. (1981), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1. 583.

Bunker. S. N., Armini, A. J. (1989), *Nucl. Inst. Meth. B* 39. 7.

Carbucicchio, M., Bardani, L., Tosto, S. (1981), *J. Appl. Phys.* 52. 4589.

Carosella, C. A., Singer, I. L., Bowers, R. C., Gossett, C. R. (1980), in: *Ion Implantation Metallurgy*: Preece, C. M., Hirvonen, J. K. (Eds.), Warrendale. PA: TMS-AIME, p. 103.

Chen, L. C., Spaepen, F. (1988), *Nature* 336. 366.

Cheng, Y. T., van Rossum, M., Nicolet, M. A., Johnson, W. L. (1984), *Appl. Phys. Lett.* 45. 185.

Cheng, Y. T., Zhao, X. A., Banwell, T., Workman, T. W., Nicolet, M. A., Johnson, W. L, (1986), J. *Appl. Phys*. 60. 2615.

Cheng, Y. T. (1989), *Phys Rev*. *B* 40, 7403

Clayton, C. R. (1987), in: *Surface Alloying by Ion. Electron and Laser Beams*: Rehn, L. E., Picraux, S. T., Wiedersich, H. (Eds.), Metals Park. Ohio: American Society for Metals. p. 325.

Clayton, C. R. (1989), in: *Environmental Degradation of Ion and Laser Beam Treated Surfaces*: Was. G. S., Grabowski. K. S. (Eds.), Warrendaie. PA: The Minerals. Metals & Materials Society. p. 33.

Conrad, J. R. (1989), *Mat. Sci. Eng. A* 116. 197.

Cullis, A. G., Poate, J. M., Borders, J. A. (1976), *Appl. Phys Lett*. 28. 316.

Davenas, J., Xu, X. L., Boiteux, G., Sage, D. (1989), *Nucl. Inst. Meth. B*39. 754.

Dearnaley. G. (1987), *Nucl, Inst. Meth. B*24 25, 506.

Dillich, S. A., Bolster, R. N., Singer, I. L. (1984), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*. 27. 637.

Doolittle, L. R. (1985), *Nucl. Inst Meth. B* 9. 344.

dos Santos, C. A., Behar, M., de Souza, J. P., Baumvol, I. J. R. (1983), *Nucl. Inst. Meth*. 208. 216 907.

Eridon, J., Was, G. S., Rehn, L. (1988), *J. Mater. Res*. 3. 626.

Evans, J. H., Mazey, D. J. (1985), *Scr. Met*. 19. 621.

Evans, J. H., Mazey, D. J. (1986), *J. Nucl. Mat*. 138. 176.

Farkas, D., Singer, I. L., Rangaswamy. M. (1984), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*. 27. 609.

Fayeulle, S., Treheux, D. (1987), *Nucl. Inst. Meth. B* 19 20. 216.

Fayeulle, S., Singer, I. L. (1989), *Mat. Sci. Eng. A*115. 285.

vom Felde, A., Fink, J., Müller-Heinzerling, Th., Pflüger, J., Scheerer, B., Linker. G. (1984), *Phys. Rev. Lett*. 53. 922.

Feldman, L. C., Mayer, J. W., Picraux, S. T (1982), *Materials Analysis by Ion Channeling*. New York: Academic Press.

Fleischmann, M., Pons, S. (1989), *J. Electroanal. Chem*. 261. 301.

Follstaedt, D. M. (1985a), *Nucl. Inst. Meth B*10 11. 549.

Follstaedt, D. M. (1985b), *Nucl. Inst. Meth. B*7 8. 11.

Follstaedt, D. M (1990), Previously unpublished results.

Follstaedt, D. M., Yost, F. G., Pope, L. E., Picraux, S. T., Knapp, J. A. (1983), *Appl. Phys. Lett* 43. 358.

Follstaedt, D. M., Knapp, J. A., Peercy, P. S. (1984a), *J. Non-Cryst. Sol*. 61 & 62. 451.

Follstaedt, D. M., Knapp, J. A., Pope, L. E., Yost. F. G., Picraux, S. T. (1984b), *Appl. Phys Lett* 45. 529: erratum: 46, 207.

Follstaedt, D. M., Yost, F. G., Pope, L. E (1984c), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*. 27. 655.

Follstaedt, D. M., Knapp, J. A. (1986a), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*. 51. 473.

Follstaedt, D. M., Knapp, J. A. (1986b), *J. Appl. Phys*. 59. 1756.

Follstaedt, D. M., Knapp, J. A. (1986c), *Phys. Rev. Lett*. 56. 1827.

Follstaedt, D. M., Knapp, J. A. (1988), *J. Less Comm. Met*. 140. 375.

Follstaedt, D. M., Knapp, J. A., Pope, L. E. (1989a), *Nucl. Inst. Meth. B*42. 205.

Follstaedt, D. M., Knapp, J. A., Pope, L. E. (1989b), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*. 140. 133.

Follstaedt, D. M., Knapp, J. A., Pope, L. E. (1989c), *J. Appl. Phys*. 66. 2743.

Follstaedt, D. M., Picraux, S. T. (1984), in: *Alloy Phase Diagrams: Extended Abstracts* Bennett, L. H., Giessen. B. C., Massalski, T. B. (Eds.), Pittsburgh: Materials Research Society. p. 94.

Follstaedt, D. M., Roming, A. (1985). in: *Microbeam Analysis*-1985: Armstrong, J. T. (Ed.) San Francisco: San Francisco Press. P. 173.

Grant, W. A. (1978), *J. Vac. Sci. Technol* 15 1644.

Hägg, G. (1931), *Z. Phys. Chem. B*12, 33.

Hale, E. B., Reinbold, R., Kahser, R. A. (1987), *Mat. Sci. Eng.* 90, 273.

Hansen, M., Anderko, K. (1958), *Constitution of Binary Alloys*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill.

Harrison, D. E. Webb, R. P. (1983), *Nucl. Inst. Meth.* 218. 727.

Hartley, N. E. W. (1979), *Thin Solid Films* 64. 177.

Herman, H. (1981), *Nucl. Inst. Meth.* 182, 183, 887.

Hiller, W., Buchgeister, M., Eitner, P., Kopitzki, K., Lilienthal, V., Peiner, E. (1989), *Mat Sci. Eng.* *A*115. 151.

Hirano, M., Miyake, S. (1988), *Appl. Phys. Lett.* 52. 1469.

Hirvonen, J. K. (1984), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 27. 621.

Hirvonen, J. P., Nastasi, M., Mayer, J. W. (1986), *J. Appl. Phys.* 60, 980.

Hirvonen, J. -P., Nastasi, M., Mayer, J. W. (1987), *Appl. Phys. Lett.* 51, 232.

Hirvonen, J. -P., Nastasi, M., Zocco, T. G., Jervis. T. R. (1990), *J. Appl. Phys.* 67, 7292.

Hoffmann, B., Baumann, H., Rauch, F., Bethge, K. (1987), *Nucl. Inst. Meth.* *B*28, 336.

Hohmuth, K., Rauschenbach, B., Kolitsch, A., Richter, E. (1983), *Nucl. Inst. Meth.* 209/210, 249.

Holz, M., Ziemann, P., Buckel, W. (1983), *Phys. Rev. Lett.* 51, 1584.

Hubler, G. K. (1982), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 7, 341.

Hubler, G. K. (1989), *Mat. Sci. Eng.* *A*115, 181.

Hung, L. S., Nastasi, M., Gyulai, J., Mayer, J. W. (1983), *Appl. Phys. Lett.* 42, 672.

Jäger, W., Roth, J. (1981), *Nucl. Inst. Meth.* 182/183, 975.

Jaouen, C., Riviere, J. P., Delafond. J. (1987), *Nucl. Inst. Meth.* *B*19/20, 549.

Johnson. E., Wohlenberg. T., Grant. W. A. (1979), *Phase Trans.* 1. 23.

Johnson, E., Sarholt-Kristensen, L., Johansen. A. (1983), *Ncul. Inst. Meth.* 209/210, 289.

Johnson, E. (1990), *Mat. Res. Soc Symp. Proc.* 157, 759.

Johnson, W. L., Cheng. Y. T., Van Rossum. M., Nicolet. M. A. (1985), *Nucl. Inst. Meth.* *B*7/8, 657.

Kant, R. A, Myers, S. M., Picraux. S. T. (1979), *J. Appl. Phys.* 50, 214.

Karpte, N., Andersen, L. -U., Dyrbye, K., Bøttiger, J, Rao, K. V. (1989), *Phys. Rev.* *B*39, 9874.

King, W. E., Benedek, R. (1983), *J. Nucl. Mater.* 117, 26.

Kittel, C. (1971), *Introduction to Solid State Physics*. 4th ed. New York: John Wiley.

Kloska, M. K., Meyer, O. (1987), *Nucl. Inst. Meth.* *B*19/20, 140.

Knapp, J. A., Follstaedt, D. M. (1985), *Phys Rev Lett.* 55, 1591.

Knapp, J. A., Follstaedt, D. M., Doyle, B. L. (1985), *Nucl. Inst. Meth.* *B*7/8, 38.

Knapp, J. A., Follstaedt, D. M. (1986), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 51, 415.

Knapp, J. A., Follstaedt, D. M. (1987a), *Nucl. Inst. Meth.* *B*19/20, 611.

Knapp, J. A., Follstaedt, D. M. (1987b), *Phys. Rev. Lett.* 58, 2454.

Knapp, J. A., Guilinger, T. R., Kelly, M. J., Doyle, B. L., Walsh, D., Tsao, S. S. (1990), *J. Fusion Energy* 9, 371.

Liau, Z. L., Mayer, J. W. (1980), in: *Ion Implantation*. Hirvonen. J. K. (Ed.), *Treatise on Materials Science and Technology*. *Vol*. 18: Herman, H. (Ed.), New York: Academic Press. p. 17.

Lilienfeld, D. A. (1990), Private communication.

Lilienfeld, D. A., Nastasi, M., Johnson, H.H., Ast, D.G., Mayer, J.W. (1985), *Phys. Rev. Lett.* 55, 1587.

Lilienfeld, D. A., Nastasi, M., Johnson, H. H., Ast, D. G., Mayer, J. W. (1986), *Phys. Rev.* *B*34, 2985.

Lilienfeld, D. A., Hung. L. S., Mayer, J. W. (1987), *Nucl. Inst. Meth.* *B*19/ 20, 1.

Lilienfeld, D. A., Borgesen, P. (1990), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 157, 789.

Liu, B. -X., Johnson, W. L.. Nicolet. M. -A.. Lau. S.S. (1983), *Appl. Phys. Lett.* 42, 45; *Nucl. Inst. Meth.* 209/210. 229.

Liu, B. -X. (1987), *Mat. Lett.* 5, 322.

Liu, B. -X., Ma, E., Li, J., Huang, L. J. (1987), *Nucl. Inst. Meth.* B19/20, 682.

Liu, J. C., Mayer, J. W. (1987), *Nucl. Inst. Meth.* B19/20, 538.

Lo Russo, S., Mazzoldi, P., Scotoni, I., Tosello, C., Tosto. S. (1979), *Appl. Phys. Lett.* 34, 627.

Luzzi, D. E., Meshii, M. (1986), *Scripta Met.* 20, 943.

Matteson, S., Roth, J., Nicolet, M. -A. (1979), *Rad. Eff.* 42, 217.

Mayer, J. W., Tsaur, B. Y., Lau, S. S., Hung, L. -S. (1981), *Nucl. Inst. Meth.* 182/183, 1.

Mazey, D. J., Evans, J. H. (1986), *J. Nucl. Mat.* 138, 16.

Meissner, J., Kopitzki, K., Mertler. G., Peiner. E. (1987), *Nucl. Inst. Meth.* B19/20, 669.

Meyer, O., Turos, A. (1987), *Nucl. Inst. Meth.* B19/20, 136.

Miedema, A. R. (1976), *Philips Techn. Rev.* 36, 217.

Möller, W., Besenbacher, F., Bottiger, J. (1982), *Appl. Phys*, A27. 19.

Moncoffre, N. (1987), *Mat. Sci. Engr.* 90, 99.

Musket, R. G., Brown, D. W., Hayden, H. C. (1985), *Nucl. Inst Meth.* B7/8, 31.

Myers, S. M. (1978), *J. Vac. Sci. Technol.* 15, 1650.

Myers, S. M., Rack, H. J. (1978), *J. Appl. Phys.* 49, 3246.

Myers, S. M., Follstaedt, D. M. (1988), *J. Appl. Phys.* 63, 1942.

Myers, S. M., Follstaedt, D. M., Besenbacher, F. (1987), in: *Surface Alloying by Ion. Electron aad Laser Beams* Rehn, L. E., Picraux, S. T., Wieder

Sich, H, (Eds.), Metals Park, Ohio: American Society for Metals, p. 223.

Myers, S. M., Richards, P. M., Wampler, W. R., Besenbacher. F. (1989), *J. Nucl. Mat* . 165. 9.

Myers, S. M., Follstaedt, D. M., Schirber, J. E., Richards, P. M. (1990), *J. Fusion Energy* 9, 263; also, *Phys. Rev. B*. to be published.

Nastasi, M. (1990), *J. Less-Com. Met.*, to be published.

Nastasi, M., Hung, L. S., Johnson, H. H., Mayer, J. W., Williams, J. M. (1985), *J. Appl. Phys* 57, 1050.

Nastasi, M., Johnson. H. H., Mayer., J. W., Williams, J. M. (1986), *J. Mat. Res.* 1, 268.

Nastasi, M., Hirvonen, J. P., Jervis. T. R., Pharr, G. M., Oliver, W. C. (1988), *J. Mater. Res.* 3, 226.

Nelson, R. S., Hudson, J., Mazey, D. J. (1972), *J. Nucl. Mat.* 44, 318.

Ng, L., Naerheim, Y. (1987), Presented at 1987 Ball Bearing Technical Symposium, Orlando, Florida, 1987.

Ohira, S., Iwaki, M. (1987), *Ma. Sci. Eng.* 90. 143

Oliver, W. C., Hutchings, R., Pethica, J. B., Paradis, E. L., Shuskus, A. J. (1984), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 27. 705.

Pavlov, P. V., Zorin, E. I., Tetelbaum, D. I., Lesnikov, V. P., Ryzhkov, G. M., Pavlov, A. V. (1973), *Phys. Stat. Sol.* 19. 373.

Pearson, W. B. (1958, 1967), in: *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, Vol. Ⅰ, Ⅱ. New York: Pergamon Press, p. 919. 1339.

Picraux, S. T., Follstaedt, D. M., Baeri, P., Campisano, S. U., Foti, G., Rimini, E. (1980), *Rad. Eff.* 49, 75.

Picraux, S. T. (1984), *Ann. Rev. Mater. Sci.* 14. 335.

Poate, J. M., Cullis, A. G. (1980), in: *Ion Implantation*: Hirvonen, J. K. (Ed.), *Treatise on Materials Science and Technolagy*. Vol. 18: Herman, H. (Ed.), New York: Academic Press, p. 85.

Pope, L. E., Yost, F. G., Follstaedt, D. M., Knapp, J. A., Picraux, S. T. (1983), in: *Wear of Materials* 1983: Ludema, K. C. (Ed.), New York: ASME, p. 280.

Pope, L. E., Yost, F. G., Follstaedt, D. M., Picraux, S. T., Knapp, J. A. (1984), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 27, 661.

Pope. L. E., Knapp, J. A., Follstaedt, D. M. (1988), *Surf. & Coat. Technol.* 36, 361.

Rauschenbach, B., Hohmuth, K. (1982), *Phys, Stat. Sol. (a)*. 72, 667.

Rauschenbach, B., Kolitsch, A. (1983), *Phys. Stat. Sol.* (*a*) 80, 211.

Rehn, L. E., Okamoto, P. R., Pearson. J., Bhadra. R., Grimsditch, M. (1987), *Phys. Rev. Lett.* 59. 2987.

Rehn. L. E., Okamoto, P. R. (1989), *Nucl. Inst. Meth. B* 39, 104.

Richards, P. M. (1989), Private communication.

van Rossum, M., Cheng, Y-T., Nicolet M. -A., Johnson, W. L. (1985), *Appl. Phys. Lett.* 46, 610.

de la Rubia, T. D., Averback, R. S., Benedek, R., King. W. E. (1987), *Phys. Rev. Lett.* 59, 1930.

Schulson, E. M. (1979), *J. Nucl. Mat.* 83, 239.

Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., Cahn, J. W. (1984), *Phys. Rev. Lett.* 53, 1951.

Shewmon, P. G. (1963), *Diffusion in Solids*. New York: McGraw-Hill, P. 126.

Sigmund, P. (1969), *Appl. Phys. Lett.* 14, 114.

Singer, I. L., Carosella, C. A., Reed, J. R. (1981), *Nucl. Inst. Meth.* 182/183, 923.

Singer, I. L., Barlak, T. M. (1983), *Appl. Phys. Lett.* 43, 457.

Singer, I. L. (1984a), *Mat, Res. Soc. Symp. Proc.* 27, 585.

Singer, I. L. (1984b). *Vacuum* 34, 853.

Singer, I. L. Vardiman. R. G. Bolster R. N. (1988), *J. Mater. Res.* 3, 1134.

Singleton, M. F., Murray, J. L., Nash, P. (1986), in: *Binary Alloy Phase Diagrams*: Murray, J. L., Bennett, L, H., Baker, H., (Eds.), Metals Park, Ohio: American Society for Metals, p. 140.

Sioshansi, P. (1987), *Mat. Sci. Eng.* 90, 373.

Smidt, F. A., Sartwell, B. D., Bunker, S. N. (1987), *Mat. Sci. Eng.* 90, 385.

Sood, D. K., Dearnaley, G. (1976), in: *Applications of Ion Beams to Materials* 1975: Carter, G.. Colligon, J. S., Grant, W. A. (Eds.), London: Institute of Physics, p. 196.

Sood, D. K. (1978), *Phys. Lett.* 68 A. 469.

Sood, D. K. (1982), *Rad. Eff.* 63. 141.

Sorensen, N. R., Diegle, R. B., Picraux, S. T. (1986), *J. Mater, Res.* 1, 752.

Sorensen, N. R., Diegle, R. B., Picraux, S. T., Nelson, G. C. (1988), *Proc. Symp. on Corrosion, Electrochemistry, and Catalysis of Metallic Glasses*: Diegle, R. B. Hashimoto, K. (Eds.) Pennington, NJ: The Electrochemical Society, p. 264.

Templier, C., Jaouen, C., Riviére, J. -P., Delafond, J., Grilhé, J. (1984), *C. R. Acad. Sci.. Paris* 299, 613.

Templier, C., Garem., H., Riviére, J. -P. (1986), *Phil. Mag. A* 53. 667.

Thomé, L., Jaouen, C., Riviére, J. -P., Delafond, J. (1987), *Nucl. Jnst. Meth. B* 19/20, 554.

Traverse, A., Bernas, H., (1987), *J. Less-Comm. Met.* 129, 1.

Tsaur, B. -Y., Lau, S. S., Hung, L. S. Mayer, J. W. (1982), *Appl. Phys. Lett.* 36, 823.

Tsaur, B. -Y., Lau. S. S., Hung, L. S. Mayer, J. W., (1981), *Nucl. Inst. Meth.* 182/183, 67.

Turos, A., Azzam, A., Kloska, M. K, Meyer, O. (1987), *Nucl. Inst. Meth. B* 19/20, 123.

Vardiman, R. G., Kant, R. A. (1982), *J. Appl. Phys.* 53, 690.

Vineyard, G. H. (1976), *Rad. Eff.* 29, 245.

Wang, P., Thompson. D. A., Smeltzer, W. W. (1985), *Nucl. Inst. Meth. B* 7/8, 97.

Wang, Y. F., Clayton, C. R., Hubler, G. K.. Lucke, W. H., Hirvonen, J. K. (1979), *Thin Solid Films* 63, 11.

Westendorp, J. F. M., Saris, F. W., Kock, B., Viegers, M. P. A., Fenn-Tye. I. (1987), *Nucl. Inst. Meth. B* 26, 539.

White. C. W., McHargue, C, J., Sklad. P. S., Boatner. L. A., Farlow, G. C. (1989), *Mat. Sci. Reports* 4, 41.

Wiedersich, H. (1985), *Nucl. Inst. Meth. B.* 7/8, 1.

Williams, J. M. (1985), *Nucl. Inst. Meth. B.* 10/11, 539.

Williams, J. M., Buchanan, R. A. (1985), *Mat Sci. Eng.* 69. 237.

Yost. F. G., Picraux, S. T., Follstaedt. D. M., Pope, L. E., Knapp, J. A. (1983), *Thin Solid Films* 107, 287.

Ziegler, J. F., Biersack, J. P., Littmark, U. (1985), *The Stopping aad Range of Ions in Solids*. New York: Pergamon

Press.

Ziegler, J. F. (1987), Private communication.

## 一般阅读资料

Clayton, C. R. (1989), in: *Environmental Degradation of Ion and Laser Beam Treated Surfaces*: Was, G. S., Grabowski, K. S. (Eds.), Warrendale, PA: The Minerals, Metals & Materials Society. p. 33.

Follstaedt, D. M. (1985). *Nucl. Inst. Meth. B7/8*, 11.

Follstaedt, D. M., Knapp, J. A., Pope, L. E. (1989), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 140. 133.

Johnson, W. L., Cheng, Y. -T., van Rossum, M., Nicolet, M. -A. (1985), *Nucl. Inst. Meth. B7/8*. 657.

Meyer, O., Turos, A. (1987), *Mat. Sci. Reports* 2, p. 371.

Myers, S. M., Richards, P. M., Wampler, W. R., Besenbacher. F. (1989), *J. Nucl. Mat.* 165. 9.

Picraux, S. T., (1984), *Ann Rev. Mater. Sci.* 14. 335.

Poker, D. B., Withrow, S. P. (Eds.) (1991), *Proceedings of the Seventh International Conference on Ion Beam Mndification of Materials* 1990, to be published in: *Nuclear Instruments and Methods of Physics Research B*.

Was, G. S. (1990), *Prog. Surface Sci.* 32. 211.

Ziegler, J F., Biersack, J. P., Littmark, U. (1985), *The Stopping and Range of Ions in Solids*. New York: Pergamon Press.

# 7 金属的外延

**Donald W. Pashley**

Department of Materials, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London, U.K.

(夏立芳 译)

## 目 录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $a$ | 基片表面原子（或离子）列间距 |
| $a_0$ | 点阵常数 |
| $b$ | 淀积层原子（或离子）平行列间距 |
| $\boldsymbol{b}$ | 位错的总布氏矢量 |
| $b_e$ | 界面中刃型分量 |
| $d_f$ | 淀积膜中平行平面间距 |
| $d_s$ | 垂直于表面和平行于失配位错的基片平面间距 |
| $\boldsymbol{g}$ | 点阵倒易矢量 |
| $l$ | 失配位错长度 |
| $m$ | 点阵失配百分率 |
| $n$ | 整数 |
| $N$ | 穿过位错数 |
| $S_d$ | 平行位错阵列间距 |
| $S_m$ | moire′花样周期 |
| $t_c$ | 临界厚度 |
| $T_g$ | 生长温度 |
| $T_m$ | 熔点 |
| $\gamma_f$ | 淀积膜表面能 |
| $\gamma_{in}$ | 界面能 |
| $\gamma_s$ | 基片表面能 |
| $\gamma_A$，$\gamma_B$ | 材料 A 和 B 的表面能 |
| $\Delta\gamma$ | 表面能改变量 |
| 2D，3D | 2 维，3 维 |
| AES | 俄歇电子谱学 |
| CVD | 化学气相淀积 |
| MBE | 分子束外延 |
| RHEED | 反射高能电子衍射 |
| TEM | 透射电镜 |
| UHV | 超高真空 |

·p.291·

# 7.1 引　　言

外延这一主题起源于一个多世纪以前，当时矿物学家们开始注意到，两种不同矿物质以具有清晰的晶体学位相关系的方式天然共生，并对这一联系作了许多有益的观察。这些观察，引起矿物学家们在实验室里进行在一种物质上生长另一种物质的研究，当时主要研究从溶体中生长的问题。众所周知的第一篇文章的主题是讨论在方解石上硝酸钠的生长（Frankeheim，1836）。起初，多数观察用光学显微镜进行，当 X 线衍射技术一被利用，这样的研究就迅速增加，到 1930 年前后已经报道了很多外延的例子。“外延”（epitaxy）这一术语是 Royer（1928）由表示“排列在……上”意义的希腊字所引出，以表示所述现象。电子衍射技术的应用，使研究 B 物质在 A 物质单晶基片上极薄表面生长的位向成为可能，进一步扩大了外延的研究。由此发现，对众多的基片和淀积物的组合来说，出现了如何很好的定义外延的问题。

关于从希腊字衍生的观点，用作外延形容词和副词正确形式的争论达数年之后，虽然从原理上讲像 epitactic 的字作为形容词是完全有理由的、正确的，而目前广泛采用的形容词 epitaxial 尽管从词语学讲是不正确的，但是企图对此要作任何改变也是不现实的。因此本章将采用 epitaxial 作为形容词的形式。

当高质量的透射电子显微镜在 1950 年投入使用时，就可用来进行外延的研究，对外延淀积层的生长模式和内部结构的详细研究提供了许多新的知识，得以更现实地在理论上进一步理解外延。包括许多关于金属外延生长在内的研究，促使朝着科学理解的方向作出显著的进步。一直到约 20 年以前，外延作为一种基础科学被进行了大量研究，从而，使用外延作为用于电子器件的半导体材料、单晶薄层的制作方法可能性方面有了很大的发展。在最近 15 年，特别是最近 10 年，作了极大的努力，专门致力于半导体外延的研究，而且现在外延生长已经成为电子和光电子器件制造中独特的工序。Esaki 和 Tsu（1970）指出，半导体材料能用外延生长的方法生产出人造超点阵结构这件事，促进了许多新的研究。其它物质的外延生长研究要比上述时间短得多。单层和多层半导体层的外延在第 4 卷第 8 章中介绍。

近年来，由于人造金属超点阵结构的发展，对金属外延的兴趣又提高了。这些人造超点阵结构已用作软 X 射线的光栅，但是更多的兴趣集中在磁性材料和超导材料的潜力上。最近，Jin 和 Ketterson 写了一篇人造金属超点阵性能的综述（1989）（也可以参看第 3 卷第 6 章）。本卷第 8 章讲述了金属超点阵。

·p.292·

很清楚，对某些专用金属材料来说，外延生长有成为重要加工方法的潜力。因此，在“加工”这一卷包含本章是正确的。

本章的目的是提供外延生长过程许多重要特性的梗概，这些外延生长过程是与单晶金属膜的生长有关的。由于近 10 年来半导体外延方面做了许多权威性工作，因此最近一些对外延的理解必然是建立在这些工作的基础上的。这样，必须提到一些半导体的研究工作，但是尽量限制在金属外延淀积的例子上。金属和陶瓷系的超薄薄膜和超点阵的

进一步讨论请看本丛书第3卷。

本课题第一个重要领域是讨论适合于产生外延生长的必要条件。实际上，在一定范围的不同物质上，可以找到允许许多材料外延生长的实验条件。自从 Royer（1928）提出他的外延规则以来，一直认为基片与淀积层界面处点阵失配或错配的作用有重要影响。尽管普遍认为小百分率的点阵失配对外延来说是必定出现的，可是非常确定，很大百分率的失配也不是为阻止外延所必需。无论对外延淀积生长的初始阶段，还是对随着淀积的延续淀积结构改变的路径，失配都有重要的影响。无论从理论研究或实验研究，关于涉及外延的生长模式，已经知道的很多。这些生长模式决定了外延淀积的结构，包括结构完整程度。在提供出现于外延淀积中点阵不完整性本质的资料方面，透射电子显微镜有重大作用，并且，由于这些淀积的许多应用要求这种不完整的密度低，因此研究的兴趣集中在不完整性如何形成，如何阻止其形成，或者如何消除这些不完整性。

## 7.2 淀积方法

任何技术，它能提供在基片表面淀积金属薄膜的方法，并且这种方法是可控的，则都可用来生产在单晶表面的外延淀积。制备一个基片的干净而平坦的表面，并使特定的晶体平面平行于这表面，以及在淀积的初始阶段保持基片表面的干净，这些都是很重要的。基于这个原因，一般都采用在非常干净真空条件下生长，采用众所周知的真空蒸发的简单方法，或者用熟知的分子束外延等更近代的形式（参看本卷第8章）。如果基片是导电的，而且在所用电解液中是稳定的，则用简单的电沉积技术（例如一种金属在另一金属上）仍可以得到很好的外延（电淀积金属镀层中的外延，在本卷第11章，第10章10.4.5节中叙述）。

·p.293·

已知的另一种技术是化学气相淀积（CVD）。把基片在含有化合物的气氛中加热，当该化合物的分子碰撞在基片表面上时发生分解，并使金属原子粘附在表面上。该技术广泛用于半导体外延层的生长。一个例子是借 $SiH_4$ 的分解而形成一层硅。另外一种方式，是当两种不同气态物质越过基片时，相互发生化学反应，金属原子因此而释放在加热基片表面上。交互作用仅在基片表面或紧挨着基片表面发生。一个例子是借 $(CH_3)_3Ga$ 和 $AsH_3$ 的相互作用形成砷化镓：

$$(CH_3)_3Ga + AsH_3 \longrightarrow GaAs + 3CH_4$$

用这两种 CVD 技术，可通过改变基片温度，或改变气压，或改变气体流速率来变化淀积速率。对给定的金属原子淀积速率，通常仅有一定的基片温度范围可以采用。

真空蒸发法无疑是用于金属外延的最普通的方法。简单的一小体积熔融金属是金属蒸气源，基片放在离小体积熔融金属几厘米的地方，变化熔融金属的温度可借以控制基片表面上金属原子的淀积速率。这样，基片的温度可以变化，不依赖于金属原子的淀积速率。假如淀积在较低的真空度，例如 $10^{-3}$Pa 能获得优良的外延，因为在淀积过程中能确保基片表面的干净，现在许多工作在相当高的真空度（例如 $10^{-9}$Pa）下进行。

MBE 淀积法得益于干净的真空环境，以及附加采用由 Knudsen 池组成的金属源。采用 Knudsen 池使得淀积速率非常稳定。这对由二个或更多源形成特定组成的合金层以及

人造超点阵的生长非常重要。这里两种金属或合金的交叠层要求精确控制厚度。

把反射高能电子衍射（RHEED）系统装在外延淀积生长室中，使得在生长过程中能够观察外延淀积的结构，这是真空蒸发和 MBE 技术的一大优点。

## 7.3 外延的一般特征

外延涉及性能广泛变化的淀积范围。基本要求为在沉积中具有择优取向，与基片直接有三维位向关系。淀积晶体的变化，从大的肉眼看得见的刻面晶粒，如矿物学家们所看到的刻面晶粒，到淀积均匀薄膜，后者只能用电子衍射或电子显微镜才能检测。

### 7.3.1 位向关系

虽然不能经常看到淀积物的原子或离子平面平行于基片平面，一般包括基片表面平面，但这是正常的。平行平面通常是这样排列的，即一个平面中的一列原子或离子平行于另一平面中的类似列。在界面平面（即基片表面平面）上的对称匹配是常见的，这导致基片表面平面中所有原子列在淀积中均有平行列。

·p.294·

因为在确定位向关系时界面的匹配起主导作用，因此即使基片和淀积没有相同晶体结构，外延仍能随之发生。这样，面心立方（f.c.c.）金属如金和银，能在具有单斜结构云母的解理表面上外延淀积。云母的（001）解理面含有离子六方网，而面心立方金属的（111）面也含有原子六方网，因而平行于云母解理表面生长。

由于外延受着对准界平面成行排列的控制，因此对在基片上不同结晶学表面上的生长来说，基片与淀积之间的三维位向关系是不同的。这一点适用于所有情况，除非基片与淀积之间有相同的晶体结构（例如两者都是面心立方），并且两者在所有基片平面上是平行取向。

Seifert（1953）和 Pashley（1956）发表了已观察到的外延位向全面的汇编。最近，Grunbaum（1975）出版了修订并扩充很多的已知外延系统表，包括注明全部信息资料来源，但是篇幅的限制没有包含外延位向的细节。

在一些特定淀积条件（例如淀积速率、基片温度）下，在给定基片平面上通常不会发生仅有一种淀积位向出现的情况，往往观察到明显无联系的位向的混合。例如，Honjo 等（1997）观察到铜和镍在氧化镁（001）面上（001）和（110）位向的混合。有时，位向的混合仅发生在生长早期，而在较厚的层中仅有这些位向中的一种继续存在。例如 Matthews 和 Grunbaum（1965）发现，在一定的淀积条件下，在岩盐的（001）解理面上金初始形成（111）位向，但在较厚的层中不继续存在（参看 7.4.2.2 节）。金的（001）平行位向既出现在初期，也支配着较厚的层。

把另一种多重位向的形式理解为多重定位。这出现在那些场合，即由于对称性的不同，在基片表面上特定淀积位向存在着二种或更多的排列方法。最简单的例子，像在云母这种基片上，出现以面心立方金属（如银）（111）位向的重复定位［参看图 7.1（a）］。两个特殊的位向是：（111）Ag∥（001）云母，与［$1\bar{1}0$］或［$\bar{1}10$］Ag∥［100］云母。这些位向沿着［111］轴回转 180°彼此联系着，即它们是孪晶位向关系。

如上面所引用的，(111) 金位向在 (001) 岩盐情况，存在着由两组 4 个等效位向构成的 8 个位向，如图 7-1 (b) 所示。

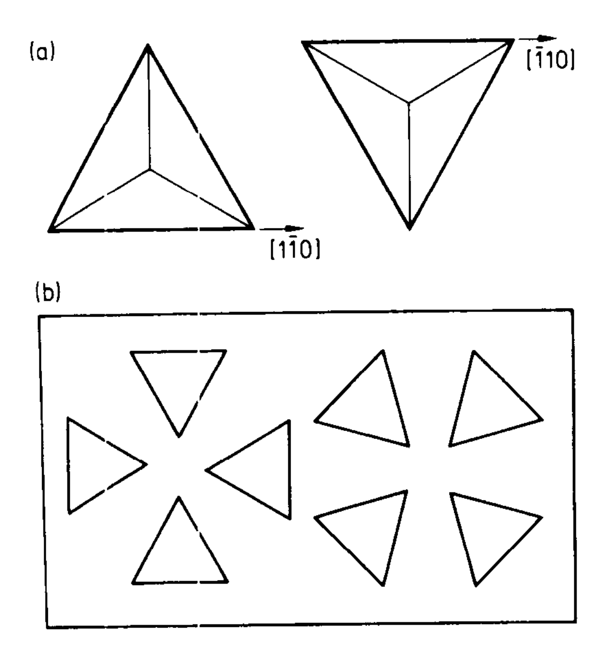



图 7-1 (a) 由两个孪晶关联的位向所表示的重复定位，这出现在像云母解理表面的六方对称基片上的 f.c.c. 结构上；(b) 金在岩盐 (001) 解理表面上的 8 个位向。4 个等效位向 (111) 有平行于 NaCl ⟨100⟩ 方向的 ⟨110⟩ 方向，而另外 4 个等效位向有平行于 NaCl ⟨110⟩ 方向的 ⟨110⟩ 方向

7.3.1.1 获得外延淀积的条件

·p.295·

在许多关于外延的报告中，仅在有限的淀积参数范围获得高质量位向。相关的参数可以认为是：

1. 基片表面的清洁程度；
2. 基片表面的光滑程度；
3. 淀积中存在的杂质；
4. 淀积速率；
5. 淀积时基片温度。

因为在一般实验中，第 1 条和第 3 条信息不足，而第 4 条和第 5 条又如何影响，也不可能得出严格的普遍结论。这特别适用于许多较陈旧的资料，这些资料有关的生长都是在低的真空系统中发生。一般认为杂质的存在对生产高质量的外延（即在一单一位向中所有淀积的良好对准排列）是有害的。尽管 Matthews 和 Grunbaum (1965) 发现，杂质有利于金在岩盐上建立高质量外延，这也许如此。Bruck (1936) 早期工作曾发现，对岩盐上的金属外延，需要有最低的温度，继他的工作以后，许多研究发现，基片温度对外延的发生有重要的影响。而这最低温度就成为众所周知的外延温度。当用真空蒸发或 MBE 进行生长时，在淀积过程中正常应保持基片在一个高的温度。且不说基片温度明显地可能改变基片和淀积两者的洁净状态，它也将影响膜生长的各种动力学因子，如到达基片表面原子的表面流动性。淀积速率也将影响动力学因子。

### 7.3.2 点阵失配的作用

从 Royer（1928）的经典工作以来，把在基片和淀积间界面的点阵失配，或不匹配考虑为对是否出现外延有重要影响。把失配的百分率定义为

$$m = \frac{100(b - a)}{a} \tag{7-1}$$

式中，$a$ 为在基片表面原子（或离子）列间距，而 $b$ 是淀积中平行列等效间距。对有些位向，$m$ 随界面的方向而变化。Royer 在他的学校里，主要在关于溶体表面淀积生长的广泛研究基础上，提出了一些外延发生的定律。最广泛引用的定律是只有在失配小于 15%时外延才能发生。在广泛观察以前，已十分清楚地指明，外延不必要少量的失配。把具有一定点阵常数范围的类似化合物，用蒸发法淀积在同种基片上，进行一系列生长的系统研究，已经很好的证明了这一点。这些资料请参看 Psshley（1956）的综述。
·p.296·

Frank 和 van der Merwe（1949a，b，1950）介绍了一种想法，一种外延淀积的生长，决定于淀积最初的单层生长，这种初始的单层淀积与基片表面是弹性应变匹配的（即具有零件配）。这一点是建立在 Finch 和 Quarrell（参看 7.5 节）所引出的伪同晶概念基础上的。Frank 和 van der Merwe 认为只有自然失配值小于 10%—15%范围内的某些有限值时伪同晶单层才能形成。由于其它生长模式的出现，而这外延准则是不充分的。Frank 和 van der Merwe 介绍了他们的想法，该想法对外延的理解特别是联系点阵应变和失配位错时有奥妙的影响（参看 7.5 节）。

因为大的失配值可以发生优质外延，又因为在特定情况下在淀积与基片间有最大可能的吻合时，产生位向是不需要的，因而很难提供一个描述失配在外延中作用的系统框架。可是有一些系统的研究可以提供令人相信的资料。例如，Honjo 等（1977）广泛地进行了三个系列材料的位向研究，包括在氧化镁基片（001）位向的 f.c.c. 金属。他们发现以（001）、（110）或（111）平面平行于表面存在的 f.c.c. 金属的几个可区别的位向，并且这些位向对基片和淀积的点阵常数比有系列的依赖关系，总结如表 7-1。（001）

**表 7-1　在 MgO 上金属的外延位向**（Honjo 等，1977）

| 金属[a] | $R^b$ 比值 | 取向 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | (110) | (001) | (111) |
| Ni | 0.84 | * *[c] | *[d] | |
| Cu | $\frac{\sqrt{3}}{2}\rightarrow$ 0.85 | * * | * | |
| Pd | 0.92 | | * * | |
| Pt | 0.93 | | * * | * |
| Al | 0.96 | | * * | |
| Fe | 0.96 | | * * | |
| Au | 0.97 | | | * * |
| Ag | 0.97 | | * * | |
| | $1\rightarrow$ 1.09 | | | |
| In | 1.17（1.09 与 1.17 以括号合并） | | * * | * * |
| Pb | $\frac{2}{\sqrt{3}}\rightarrow$ 1.18 | | | * * |

[a]除了 In 为面心立方，Fe 为体心立方但参照面心立方外，所有金属均为面心立方

[b] R = 比值 $a_{metal}/a_{Mg}$ 比值

[c] * *：偏强

[d] *：较少偏强

位向最佳吻合要求比值为1。对其它两个位向，对（110）位向和（111）位向当他们的比值分别为$\sqrt{3}/2$和$2/\sqrt{3}$时，相应于基片和淀积有相同间距的平行原子列有良好的一维吻合。对那些具有赋予比值相当接近于这些值的点阵常数的f.c.c.金属，看来存在这三种位向。有一些例子，看来好像是良好的点阵匹配决定了独特的外延位向，但一般来说并非确实如此。看来，失配对外延层生长细节有重要影响。

·p.297·

## 7.4 外延金属膜的生长模式

用电子显微镜、电子衍射和俄歇电子谱进行广泛的研究表明，在基片上外延淀积的生长有各种方式。尽管现在已经知道，在有些场合成核后的过程有重要影响，但是由于往往认为初始阶段决定着外延，因此对生长初始阶段给予特别注意。在Bauer（1958）的工作以后，一般认为可以把初始阶段分成如Bauer和Poppo（1972）所述的三种理想化的成核。对这种分类，Markov和Stoyanov（1987）已作了有用的历史性总结。

### 7.4.1 生长的成核模式

三种不同模式如图7-2所示。第一种模式遵循Frank和van der Merwe（1949 a，b，1950）理论（因此叫做Frank-van der Merwe模式或单层模式）由单层或二维（2D）生长所组成。淀积用单层的方式生长单层。一旦一层单层已经完成，新的单层又在它的上面成核，而当这单层完成后又重复它自己的过程。

·p.298·

第二种模式包括初始形成散布在表面上的三维（3D）核，这些核由基片表面未覆盖部分所分开。这些三维核的尺寸和数量在进一步继续淀积时改变，直到核变粗并最后形成连续的淀积膜。这种模式通常称为Volmer-Weber生长模式。

第三种生长模式是其它两种模式的组合。首先发生2D生长，但在形成少量单层后生长机制改变并且在最上面的层上形成3D核。然后发生按Volmer-Weber模式进一步生长。这第三种模式称为Stranski-Krastanow模式。

(a)

(b)

(c)

图7-2 外延层的三种生长模式(a)Frank和van der Merwe单层(2D)模式；(b)Volmer-Weber(3D)模式；(c)包含单层(2D)生长接着3D生长的Stranski-Krastanow模式

按照最近Bauer和van der Merwe（1986）所总结的观点。最初发生2D还是3D生长可根据表面能来考虑。设基片的表面能为$\gamma_s$，淀积膜的表面能为$\gamma_f$和界面能为$\gamma_{in}$，预期发生单层生长，则由淀积所发生的表面能改变$\Delta\gamma$可由下式给出：

$$\Delta\gamma = \gamma_f + \gamma_{in} - \gamma_s \leqslant 0 \tag{7-2}$$

当连续淀积时该式继续适用，则单层生长连续进行。因为Frank和van der Merwe理

论包含单层的弹性应变，而弹性应变能包含在这些 $\gamma$ 值中。假如应变能作用大，并且当单层数增加时增加，则会到达这样的点，在这一点等式（7-2）不再适用，同时发生3D成核。这是Stranski-Krastanow模式。假如在生长开始时等式（7-2）就不适用，则发生Volmer-Weber 3D成核过程。

采用以等式（7-2）表示的表面能准则的主要困难是缺乏三种表面能的可靠数据。Kern等（1979）考虑了这问题，并且作出了有限数量数据表，这些数据包括一些碱金属化合物和一些金属个别晶面的表面能。表7-2给出了这些数据的选录。除了测量困难以外，还有确保测量值不受存在杂质严重影响的问题。众所周知痕量杂质对表面能和界面能有明显的作用。

**表7-2　不同物质的表面能**（Kern等，1979）

| 物质 | 晶面 | 表面能<br>$\gamma_s$（$nJ\ mm^{-2}$） |
|---|---|---|
| KBr | (100) | 137 |
| KCl | (100) | 152 |
| NaCl | (100) | 170 |
| $CaCO_3$ | $(10\bar{1}0)$ | 230 |
| LiF | (100) | 340 |
| $CaF_2$ | (111) | 450 |
| Cd | (0001) | 624 |
| Mg | (0001) | 739 |
| Zn | (0001) | 909 |
| Pb | (111) | 774 |
| Pb | (100) | 892 |
| MgO | (100) | 1200 |
| Si | (111) | 1240 |
| Al | (111) | 1692 |
| Al | (100) | 1941 |
| Ag | (111) | 1693 |
| Ag | (100) | 1944 |
| Au | (111) | 2218 |
| Au | (100) | 2547 |
| Cu | (111) | 2554 |
| Cu | (100) | 2932 |
| Cr | (110) | 2775 |
| Cr | (100) | 3644 |
| α-Fe | (110) | 3032 |
| α-Fe | (100) | 4010 |
| Ni | (111) | 3246 |
| Ni | (100) | 3720 |
| Pt | (111) | 3294 |
| Pt | (100) | 3781 |
| W | (110) | ≈3000 |
| Diamond | (111) | 5650 |

Kern等（1979）还给出了一些金属对之间的一些界面能值。与在表7-2中所给出的大多数表面能比较，这些值是小的。这样，如果 $\gamma_s$ 显著大于 $\gamma_f$，则可预料为3D成核。假如更迭基片和淀积膜的材料，则 $\gamma_s$ 变成明显地小于 $\gamma_f$，其结果预料为2D成核。当

$\gamma_s$和$\gamma_f$值接近相等时，则成核型式决定于$\gamma_{in}$。假如$\gamma_{in}$与$\gamma_s$和$\gamma_f$比较是小的，则对在特定基片上特定淀积的生长和基片与淀积的更迭两者来说可能适合或近乎适合等式(7-2)。Bauer和van der Merwe（1980）提出，在该两种情况下则接近于发生单层生长。

·p.299·

7.4.1.1 单层生长

界面表面能与界面的结合性质及结合强度有关，同时也和失配值有关。失配通过弹性应变能起作用。这样能满足等式（7-2）的足够小的$\gamma_{in}$值，似乎被局限于失配很小的基片/淀积组合，即使对此尚有一些例外。虽然并未料想小的失配是单层生长的充分条件，但按照Frank和van der Merwe理论，伪同晶单层生长通常仅在低失配情况下适用。已经报道了许多应变伪同晶单层生长的例子，这些例子所包含的失配一般不大于百分之几，或许最高接近百分之十。

因为金属的表面能比许多非金属的高（参看表7-2），金属在非金属上的生长，通常按Volmer-Weber 3D模式进行。虽然已观察到在一些别的基片上的单层生长，但是已知道金属单层生长的情况，对金属在相互表面上的生长是受到极大的限制的。用几种技术能检测单层生长。反射高能电子衍射（RHEED）（Milne，1990）能把单层生长与3D成核区别开来，但是只有生长与衍射分析同时进行才能确实做到，且这种衍射分析应该用适当的原位技术。对用MBE的半导体层的生长，现在在生长的真空室内都包含有RHEED系统。这对随后来自正在发生单层生长表面的镜面反射电子束以及衍射束强度振荡的观察有特殊价值（Harris等，1991a，b）。这些RHEED振荡根据反射强度的变化来解释（Neave等，1983）。当每一单层生长完成，随着单层岛成核，粗化并形成下一单层在这些过程中发生反射强度的变化。虽然当仔细解释强度振荡时不完全符合，但一般认为周期相当于增加一单层的厚度。一般也认为振荡的出现是单层生长的直接证明，该技术已应用于许多金属淀积。对均质外延，即一种金属在其本身上的生长，已经观察到RHEED振荡（Steigerwald和Egelhoff，1987），像铜在铜上生长，f.c.c.铁在f.c.c.铁上生长。可是当f.c.c.铁在铜上生长时，起先没有RHEED振荡，而在淀积了前几层后则RHEED振荡发生。这是由于开始为铁的3D核的生长，一旦铁的连续层已经形成，则随之而发生的是单层生长。Jalochowski和Bauer（1988a，b）已观察到银和铅在温度100K硅上生长的RHEED振荡。

假如在淀积生长时作原位观察，则俄歇电子谱仪（AES）可用于检测单层生长（参看7.4.1.3节和图7-4）。假如原位生长在电子显微镜内进行，则透射电镜也可以用来鉴别单层生长。换另一种做法，假如透射电镜观察在小于临界厚度$t_c$的淀积生长后进行（参看7.5.3.1节）则在界面不存在失配位错是伪同晶单层生长的证据。

·p.300·

现在值得重视的是如用两种不同金属或合金在基片上交替外延淀积形成人造金属超点阵的生长。如果两组元具有相同结构和相同点阵常数，实际上像单晶一样生长超点阵是可能的。在Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体情况下，用在两种或更多种Ⅲ-Ⅴ族化合物间合金化的办法调整两组元的点阵常数，通常是可以达到的。这种处理还可以扩大到用两种给予百分之一或许更小失配的仅有很小点阵常数差别的组元。与单层生长机制相关的伪同晶

应变所导致的超点阵，实际上也是共格单晶。因而把它称为应变层超点阵。在界面平面上的周期完全匹配，但是垂直于界面的周期在两组元中是不同的，这是因为每一组元在偏离自然周期平均值方向发生弹性应变的缘故。倘若每个伪同晶组元的厚度不超过产生应变松弛的临界厚度 $t_c$，这样的应变层超点阵可以生长（参看 7.5.1 节，也可参看本卷第 8 章）。

Bauer 和 van der Merwe（1980）曾考虑金属超点阵生长的要求，包括 A 在 B 上和 B 在 A 上两者生长恰好出现一种位向的要求。对具有小周期的超点阵生长，发生单层生长或近似单层生长是必须的，通过表面和界面能的适当组合可以达到这一点（参看 7.4.1 节）。当等式（7-2）接近满足但不完全满足时，假如采用高的淀积速率和低的基片温度，将可能实现一层厚度均匀层的形成。这结果产生高密度的薄片状核，并且类似于图 7-8 所示情况，以最低限度的类液态聚集连接在一起（参看 7.4.2.1 节）。

许多不同组合的金属超点阵藉 MBE 生长。Durbin 等（1982）制备了铌和钽的超点阵，这两种金属都是 b.c.c. 结构，点阵的失配小于 0.2%。它们生长在单晶蓝宝石基片上，超点阵周期 2—100nm。Kwo 等（1985）成功地生长了高质量的钇的超点阵。这两种金属都是稀土金属，具有六方结构。因为两种金属与许多可能的基片如蓝宝石化学反应，所以在蓝宝石上的铌缓冲层用作基片。两组元的结构不必相同。如 Cunningham 和 Flynn（1985）生长了 f.c.c. 铱和 h.c.p. 钆的超点阵。制造金属超点阵的问题之一是避免两种组元在界面合金化，其方法是淀积时要保持基片温度足够低。Hsieh 和 Chiang（1980）工作表明，可能保持银和金的突变界面。

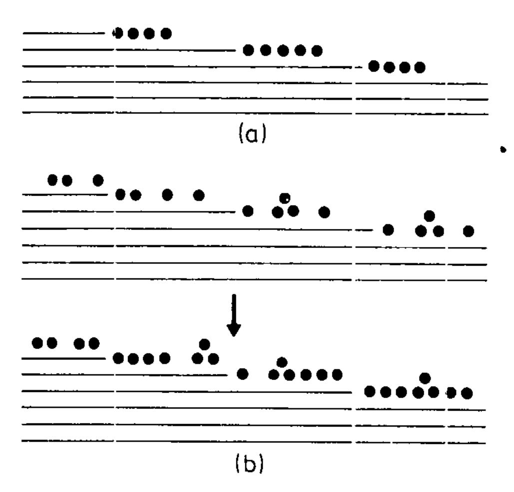



图 7-3 (a)原子扩散表面台阶，导致在不形成新突缘情况下突缘生长；(b)台阶间突缘上成核，导致引起 RHEED 振荡的表面粗糙周期性变化

·p.301·

Flynn（1988）考虑了合金化的作用和在允许生长温度生长时维持平滑表面两问题。它维持与周期性表面变粗糙有关的 RHEED 振荡（例如参看 Pantikis 和 Sindzingre，1987），这对形成良好超点阵来说是不希望的。当升高生长温度时，RHEED 振荡消失，对此有如下解释：由于淀积原子的表面活动性提高，导致在台阶处突缘生长［图 7-3（a）］，在台阶间的突缘上没有形成孤立的单层核或其它团簇［如图 7-3（b）所示］。他推断认为生长温度 $T_g$ 必须大于 $3/8\,T_m$（$T_m$ 为淀积金属的熔点）以避免变粗糙。可是为了避免在界面的互扩散或合金化，他估计 $T_g$ 值需要小于 $3/8\,T_m$。这样，若要生产优质超点阵只有非常窄的可能的 $T_g$ 值范围。考虑了他估计的精确性，确定最佳范围为 $T_g = 0.35—0.40\,T_m$。这也意味着，两种熔点差别很大的金属，除非它们是不互溶的，看来不能生长良好的金属超点阵。

7.4.1.2 Volmer-Weber 成核模式

用透射电镜（TEM）进行了 3D 成核的大量实验研究。许多工作包含金属在非金属

基片上的淀积，它们的 $\gamma_f$ 一般比 $\gamma_s$ 大得多。在近几年广泛进行半导体外延研究之前，用真空蒸发方法，金和银在岩盐表面生长是非常广泛的研究系统。这种情况是由于用解理办法很容易制成清洁光滑的表面，还由于很容易用水把氯化钠基片溶解把淀积层与基片分离开，以作电子显微镜观察。然而为了获得生长成核模式的比较观察，考虑到各式各样的系统是很重要的。

表面能也决定了初始核的尺寸和形状。这可以根据决定孤立三维晶体平衡形状的Wnlffs 法则的延伸加以考虑（参看 Kern 等，1979）。对于低的界面能值，在外部基片上形成的核将具有小的高度对宽度的比值，因此将趋向于形成片状。对高的界面能值，则极大多数为等轴状核。通常它们将充分发展结晶形状。所观察的核减小到能用电子显微镜检测到的最小尺寸，直径接近 10 Å。它们一般地随机分布在整个基片表面上，在初始淀积阶段，它们的平均间隔可大到其直径的一百倍。可是，特别对淀积在碱金属卤化物表面上的金属，初始核优先地在基片表面台阶处形成，甚至当这些台阶仅为一个原子层高时也如此。Bassett（1958）首先观察到这一点，Bethge 等（1968）报道了许多采用这种装饰技术的例子，利用这种技术以提供关于经不同方法处理的碱金属卤化物表面上台阶排列的信息。

·p.302·

对 Volmer-Weber 模式成核动力学的认识，在实验和理论两方面已作了许多努力。Venables 和 Price（1975）以及 Venables 等（1984）发表了很好的观察结果。兴趣集中在这样的题目上：(i) 决定初始核的稳定团簇的最小尺寸；(ii) 给定淀积条件下稳定核的形成速率；(iii) 在基片表面上核的几何分布；(iv) 当淀积延续时核的尺寸和数量的变化，特别是考虑核聚集本身所引起的数量减少。虽然这些因素有极重要的科学意义，但对认识发生外延的控制因素看来并无重要作用。为了确定在单晶基片上小的稳定的核的能量上最有利的位向，曾作了一些努力，以期能提供一种发展外延理论的方法，去预测在给定的位置将出现哪种位向。最熟悉的是 Walton（1962）的处理方法。他考虑了某种特定位向可能是有利的两种机制。一种是在特定位向上对临界尺寸的核比其它任何方向吸附得更强烈，另一种是由于其它位向的核或原子团为了生长要求在不利位置补充原子，所以在特定位向更能生长。而这种处理帮助解释了 f.c.c. 金属在碱金属上的位相，即使失配值很高（例如 27%），在许多别的系统中没有得到位向预测的结果。由于这个原因，故不再进一步考虑成核动力学，作为进一步的信息把这方面的资料归类于上述的研究中。超过早期成核阶段生长是如何继续进行的，对淀积薄膜的位向和结构是如何影响的，对这些问题的研究很重要，我们将在 7.4.2 节中讨论这些问题。

#### 7.4.1.3 Stranski-Krastanow 生长模式

继 Bauer 和 Poppa（1972）对生长模式的分类和把 Stranski-Krastanow 模式判定为其它两种模式的中间产物后，已经观察到 Stranski-Krastanow 模式的各种例子。除了包含半导体膜生长的例子外，现在增加了许多研究外延金属淀积的例子。这些研究好像主要产生在钼和钨的基片上，或在硅和锗的基片上。淀积包括像金、银和铅等 f.c.c. 金属。Kern 等（1979）和 Venable 等（1984）发表了进一步扩展的综述资料。早期的许多资料是基于采用俄歇电子谱的，因为俄歇信号仅在表面顶上几个原子层产生，所以刚刚有一些单

层生长时，单层生长就强烈地减弱了由基片产生的信号［图 7-4（b）］。对 3D 成核来说，在较大量淀积情况下仍保持着强的俄歇信号［图 7-4（a）］。Stranski-Krastanow 模式生长的中间产物引起的俄歇信号变化如图 7-4（c）。由基片产生的俄歇信号初始很快地衰减，但一到达 3D 成核阶段，衰减立即中断。

·p.303·

与俄歇电子谱仪和反射高能电子衍射相结合的扫描电镜，借原位淀积的方法，也用来提供关于 Stranski-Krastanow 模式的直接数据（Venables 等，1980）。可以在显微镜中观察淀积的核或小岛，在小岛之间保持存在的单层生长可用俄歇讯号来确定。进一步的电子显微镜技术是用反射电子显微镜研究生长模式（Osakabe 等 1980）。当用电子束在一定掠射角照射，并且其分辨率足以看清单原子层表面台阶，则由此获得的衍射束可形成图像。此技术已用来研究在硅表面上的铜、银和金（Takayanagi，1985）。例如，看到金的生长是：先在硅表面台阶上单层成核，在这些核生长成完整的一个单层后，看到了 3D 岛形成。获得了关于硅基片表面的重构（参看第 1 卷第 8 章），淀积单层的超点阵结构及相关的畴分布的详细资料。

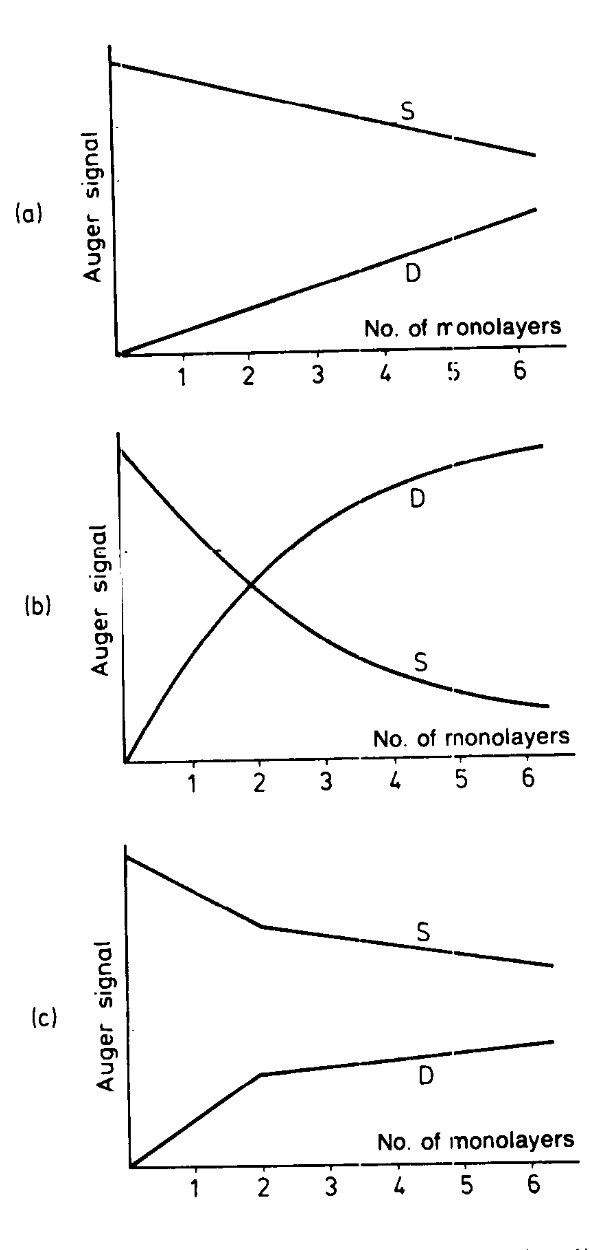



图 7-4 AES 分析时不同生长模式对由表面产生的俄歇信号的影响。(a) Volmer-Weber 模式三维成核；(b) 单层生长；(c) Stranski-Krastanow 生长，形成二个单层后，三维成核发生。S = 基片，D = 淀积膜

## 7.4.2 成核后的长大过程

### 7.4.2.1 类液态聚集

·p.304·

一旦借 Volmer-Weber 机制建立起来了三维核的二维分布（参看 7.4.1.2 节），进一步的淀积导致这些核尺寸的长大。假如覆盖在核表面新到达的淀积原子的表面扩散足以维持核的平衡形状，则核的形状将保持一样。这样核，或者岛将连续长大到足够大的尺寸，直到引起它们与相邻的岛彼此接触并聚集。当使用原位电镜研究外延淀积过程时，

观察到了聚集过程。Bassertt（1960）是首先观察到在辉钼矿（$MoS_2$）薄膜基片上银岛的所谓类液态聚集行为。图 7-5 示意地表示了两个岛犹如两个液滴表观上瞬时形状改变的聚集。Pashley 等（1964）把研究扩大到金在辉钼矿上的淀积，并指出，保持固态的两聚集岛的材料，当整体类液态聚集时，给出正常的电子衍射花样。

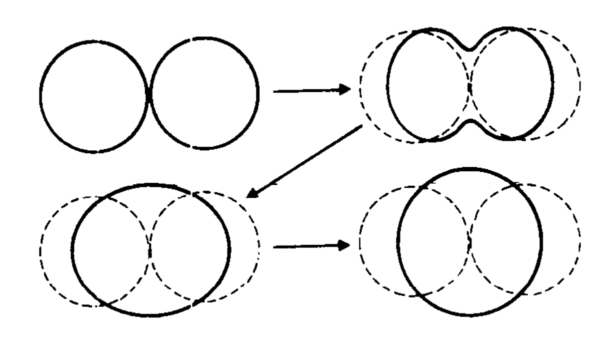


图 7-5 两个非结晶学核类液态聚集时的形状变化顺序

初始的观察是在通常电子显微镜的真空条件较差年代进行的，由此产生有关观察有效性的疑问。其后，对外延淀积原位显微镜，采用了比其高得多的真空度（Valdre'等，1970；Poppa，1969；Takayanagi 等，1978a），并肯定了初始观察的一般特征。对类液态聚集的产生解释为由于在表面能驱动下的淀积金属（例如金）自扩散所致。看来表面扩散起着主导作用，并且 Pashley 等（1964）在 Kingery 和 Berg（1955）颗粒烧结理论基础上，作了不同尺寸范围聚集球之间形成颈所需要时间的一些估算。结果表明，产生给定聚集球原始尺寸比例的颈所需要的时间，正比于球原始半径的 4 次方。虽然在精确定量比较时还需考虑非球形的影响，但根据上述观察可知，较小的岛聚集，要比较大的岛聚集快得多。

类液态聚集的一般特性决定于表面扩散的速率。图 7-6 和图 7-8 的示意图为两种极端情况。对表面扩散快和岛尺寸小（比方说横截尺寸小于 100nm，300℃金）的情况，聚集顺序采用图 7-6 所示。虽然画出的是三角形基岛的例子，对其它结晶学形状的岛也是一样的顺序。当如图 7-6（a）所示的两个岛刚接触。表面自扩散使材料可能快速转移，从而引起化合物岛形状的改变。在聚集初始阶段，由于材料从离颈远处转移到两岛接触点颈形成处［图 7-6（b）］，而使岛的边缘处显著变圆，从而导致总的表面能快速变化。结果变成哑铃形，已失去了它结晶学形状［图 7-6（c）］。与化合物岛变厚同时，表面积进一步减小，引起形成的岛更等轴，最终产生的表面能的减少，等于原始小岛的表面能与聚集形成岛的表面能之差。聚集形成岛的结晶学形状正好与发生聚集前每一个岛一样［图 7-6（d）］。

这种聚集过程以相同的方法延续着，从而引起单位面积上岛的数量减少，直到化合物岛与相邻（化合物）岛聚集，图 7-6 的总的过程完全达到为止。由于下列原因这种情况发生改变：（i）聚集时间随着岛的平均尺寸增加而迅速增加；（ii）在聚集过程完成之前，引起化合物岛尺寸增加，新到达淀积的原子愈多，聚集时间愈长。因此，开始作为结晶学形状充分发展核的淀积，发展成为形状变圆的非常大和非常小的岛的分布。这些变圆岛彼此结合形成网状结构，网中的孔洞最终被充满，产生连续的无孔洞的淀积膜。图 7-7 说明了生长顺序的一般特征。

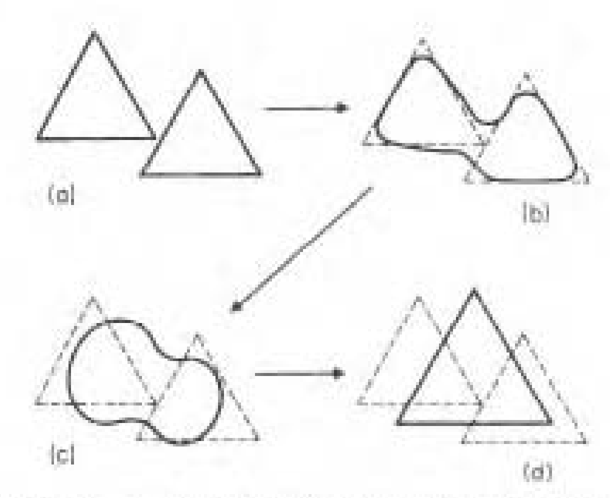



图 7-6 当二个三角形基的核类液态聚集时形状改变的顺序

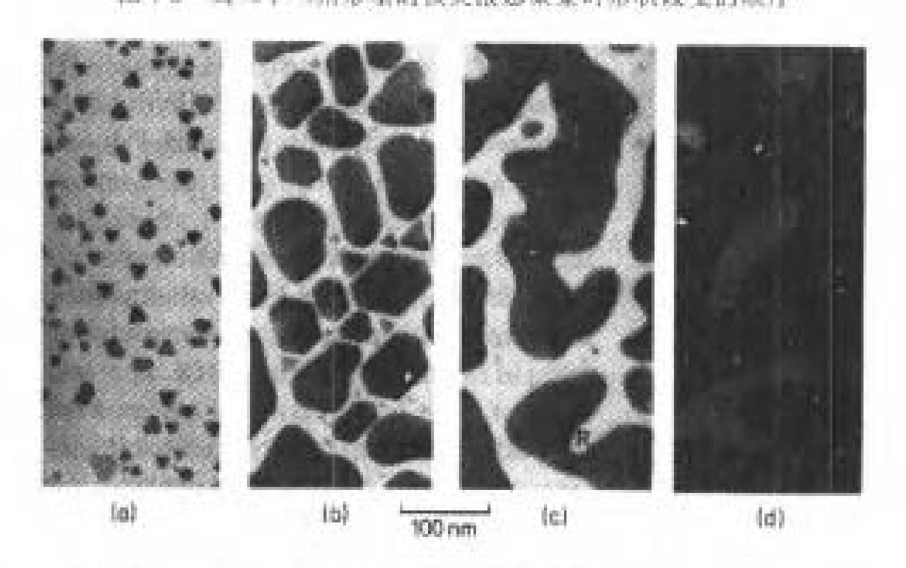



图 7-7 当引起类液态聚集时，透射电镜所揭示的按 Volmer-Weber 3D 模式连续外延膜生长阶段（Pashley 等，1964）

·p.306·

当淀积材料的表面自扩散与体自扩散都非常小时，用图 7-6 的机制，岛的尺寸和形状都不能发生明显的变化。扩散过基片表面未覆盖区域，淀积在像图 7-8（b）R 的凹角处新来原子到达的范围，决定着平衡形状再建立以前化合物岛能长到多大。即使像图 7-8所示顺序那样在 R 处强烈的选择淀积，化合物岛也要比按图 7-6 机制由两相等尺寸的岛聚集而成的大得多。后一机制的特点是基片表面覆盖层面积由于类液态聚集而减小，但这在图 7-8 选择淀积机制中不发生。

对两个岛的聚集，在进行的形状改变中包含着选择淀积和类液态聚集的复合，一般是所期望的。在两个结晶学形状的岛聚集时发生的形状改变的精确顺序恰恰决定于它们在何处接触。例如，若两个岛在它们的顶点接触，则其顺序将和一个的顶点与另一个边的中点接触时所发生的顺序非常不同，所描述的情况是两者之间的中间情况。

由淀积材料表面自扩散所引起的类液态聚集，一般出现在有些金属中，且当发生 3D 核时是主要的。因为类液态聚集引起淀积实际覆盖面积减小，如图 7-5 和 7-6 所示，所以在生长顺序早期，它延迟了连续淀积膜的形成。在顺序后期，网状结构形成，如图

7-7 所示。进一步的淀积，由于表面积的减少及随后的表面能降低来驱动，优先地发生在如标有 R 处以充填凹角。因此，表面扩散帮助顺序后期形成连续无孔洞的淀积膜。

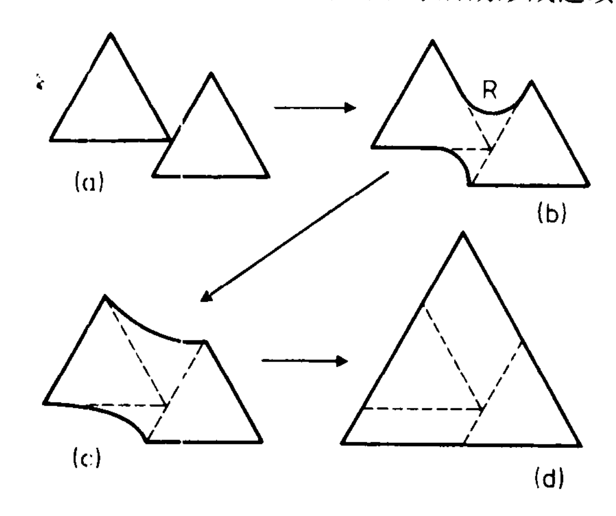



图 7-8 在没有类液态行为，仅包含新到达原子的选择淀积，两三角形基核聚集时形状变化顺序

7.4.2.2 再取向和再结晶效应

·p.307·

在有些系统中，值得注意的 f.c.c. 金属在碱金属卤化物，像岩盐上的生长，初始核能在不同位向的混合处产生。在另外一些系统中，初始核虽然在同一名义位向上，但与精确的同轴有偏离，以致核的位向有几度的散布。至少在后几种情况中，可以认为，差的对准和污染有关。当混合位向或非同轴出现时，由进一步淀积所形成连续淀积膜可能为高质量的单晶膜。在核的聚集或随后的聚集时所包含的再取向和再结晶是可以发生的。

使用原位透射电镜观察了基本的再结晶过程。Jacobs 等（1966）研究了金在辉钼矿上淀积的双定位结构［参看 7.3.1 节和图 7-1（a）］，并发现了聚集时的再取向。当在两个孪晶联系的（111）方向（或位置）的核或岛，聚集形成含有孪晶界时，不需要共格孪晶界，这界有时迁移出岛而留下一个单一位向的岛（图 7-9）。很清楚，这迁移的驱动力是界面能的减少和除去。当两个聚集的岛在尺寸上差别很大时，在发生快速类液态聚集时，较小的岛转变到较大岛的位向。

对两个聚集核或岛之间任何普通非同轴会出现相同过程。金在岩盐解理表面上的外延生长，含有 8 个不同的（111）位向的核和平行（001）位向核的混合。在生长进行中有相当多的再结晶，其结果决定于进行淀积前岩盐表面是否在空气中暴露过（Matthews 和 Grunbaum，1965）。假如生长在超高真空（UHV）解理的表面上发生，（111）位向的核消耗再结晶的（001）位向核，则连续金膜含有（111）位向晶粒的混合。假如在金于 UHV 中进行淀积前岩盐表面曾暴露在空气中，（001）核消耗（111）核，而连续金膜为（001）位向的单晶。Matthews（1965）对这问题的解释是由于得到更多更大的（001）核盖住了更小更少的（111）核。当基片没有暴露在空气中，在金淀积时形成了较小的核，而在发生聚集之前（111）核长得非常大。因此在聚集时（111）核似乎得能超过（001）

核。

一旦连续淀积膜产生，任何由其它位向材料所包围的一种位向的小核，仍有可能藉晶界迁移而被除去。正如在图 7-9 中所描述的作用一样，迁移的驱动力是晶界面积的减小。这过程可以消除任何保留的 (111) 位向的孤立晶粒，如在前章中所提到的例子。

·p.308·

综上所述，重要结论是：(1) 作为具有不同位向的核聚集的结果，可以出现明显的位向改变；(2) 按 Volmer-Weber 3D 成核机制生长的外延层的最终位向，与其说完全决定于初始核的位向，倒不如说决定于成核后的生长过程。

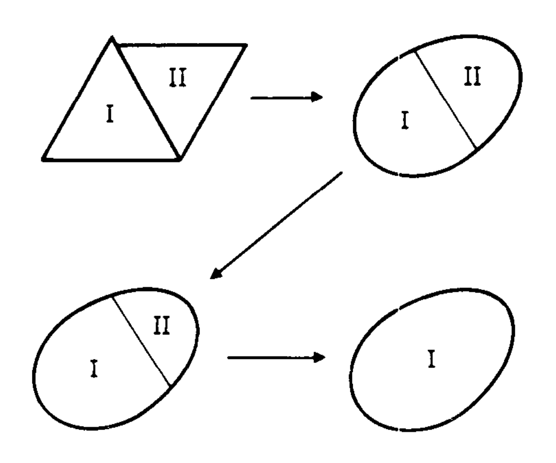


图 7-9 两个孪晶联系的三角形基核的类液态聚集，引起双定位孪晶界，然后这孪晶界移出形成的化合物岛。I 和 II 代表两种位向

结论 (2) 可用下述事实很好地说明。淀积在单晶基片上的多晶膜中可以获得相当可观的晶粒生长，因此可以生产出具有非常确定的外延位向的大晶粒 (Thompson 等，1990)。在较低的正常外延生长温度下，在碱金属卤化物或云母上淀积的 f.c.c. 金属的生长，继之以较高温度的退火，对这种生长存在这种作用。在这种情况下，由于再结晶发生在均匀厚度的连续膜中，所以再结晶与聚集无关。该技术提供了可供选择的另一种生长外延薄膜的方法，特别是对膜厚小于按正常 Volmer-Weber 机制生长最小厚度的连续膜更合适。

## 7.5 弹性应变和失配位错

外延淀积中弹性应变的存在，最常见的是与伪同晶层的形成有关。基础平面伪同晶这一术语是由 Finch 和 Quarrell (1933 和 1934) 所引出的，他们解释了关于在锌上的氧化锌薄膜和在铂上铝薄膜的观察，如实验所证明的，定向淀积有弹性应变，如此，在淀积与基片间的界面上它们的点阵间距才能匹配。此应变伴随有垂直于界面的正号应变，如此以保持近乎常数的原子体积。他们所说明的资料 (Pashley，1956) 是不成立的，但他们所提出的思想对近 25 年来所研究的许多基片/淀积组合来说是正确的。该思想合并入 Frank 和 van der Merwe (1949a，b，1950) 的经典理论方法中。在该方法中，考虑了在形成的伪同晶单层上的失配程度，并指出，对低于某一确定极限值的失配，单层可能形成 (参看 7.3.2 节)，且认为由于单层的逐渐生长使淀积的变厚，将引起在基片/淀积界面处弹性应变松弛并形成刃型位错。以这些位错调节基片和淀积之间失配的方法示于图 7-10。这些就是现在所非常熟悉的失配位错事例。

·p.309·

必须把术语“伪同晶”的以上应用与往常其它的应用区别开来。后者用以表示外延淀积中异常晶体结构的出现去匹配基片的结构 (例如正常 h.c.p. 材料像 f.c.c. 在 f.c.c. 材料基片上那样生长)。

### 7.5.1 增厚时弹性应变的改变

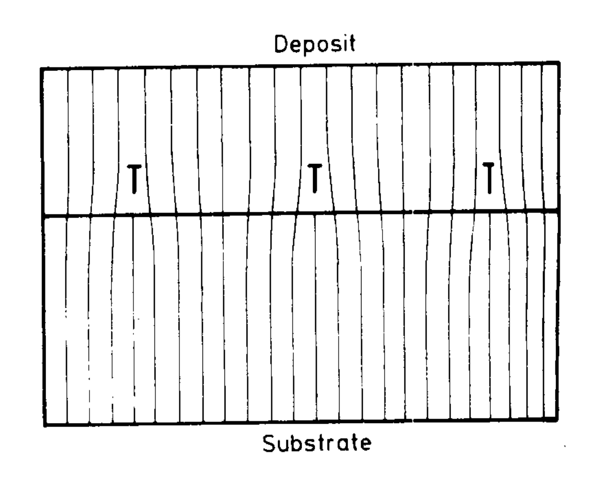


图 7-10 基片和外延淀积之间失配位错的形成，以调节它们两者之间的失配

对非常小的失配值来说，单层的最低能量状态是伪同晶单层。进一步增加单层，则将到达淀积膜转变到它的正常晶体间距状态。出现这种状态的厚度，通常称它为临界厚度 $t_c$，并把各种这样的逼近值作临界厚度考虑。

van der Merwe（1963）发表了第一种处理，而 Ball（1970）和 Ball 与 van der Merwe（1970）又把其加以延伸。他们在考虑最小总应变能时把伪同晶弹性应变和失配位错的应变场都考虑在内。他们把对界面处出现失配位错能量最有利的厚度定义为临界厚度。考虑到一旦超过了 $t_c$ 能导致失配位错形成的可能机制，把这种处理加以延伸。这些机制已总结在 7.5.3.1 节中。Jesser 和 Matthews（1967，1968a，b）以及 Matthews 和 Crawford（1970）把临界厚度考虑为决定于失配应变，该应变足以在插入位错上施加足够的力，以引起它按照如图 7-13 所描述的机制运动。基于这一点，$t_c$ 值由力的平衡决定，而不是能量平衡。把这种处理扩展到这样的场合，即按照图 7-14 的机制产生半位错环，以及由 Matthews（1975）计算它们成核所要求力的场合。他提出，在外延应力作用下，位错环的扩张将有一临界半径，对此还导出了表达式。Cherns 和 Stowell（1976）扩展这研究，并把与堆垛层错联系在一起的部分位错环的成核与扩展的考虑包括进去。Willis（1990）和 Jain 等（1990）详细地查阅了半导体外延的资料，对临界厚度的解释作了详细的理论讨论。在外延金属场合，普遍地发现 $t_c$ 理论值与观察到的开始形成失配位错的厚度符合得很好。而对厚度比理论值大得多的外延半导体层来说，通常保持着应变。由于在这些材料中失配位错的成核困难，这一点是可以相信的。Hull 等（1988）对这结论提供了有益的证明。他们在透射电镜中原位退火了一层在硅上生长的锗-硅合金层。他们指出，当在高于生长温度很多的温度退火时，有大量的失配位错增加，说明这样的外延层有大于 $t_c$ 的亚稳结构。

·p.310·

金在（111）钯表面的生长（Kuk 等，1983）是确定金属系统 $t_c$ 的一个很好的例子。用低能电子衍射去测量作为生长厚度函数的金的点阵常数，表明这种生长以单层机制出现。图 7-11 表明了这样的结果，对所给约为 0.45nm 的 $t_c$ 值，仅仅前二个单层以伪同晶扩展，随后在后 8 层单层生长时伪同晶应变逐渐松弛。假定这应变松弛是由于逐渐形成失配位错所致。

### 7.5.2 失配位错

调节外延淀积与其基片间失配的最有效的位错，是其布氏矢量在界面平面中的纯刃型位错。对普通在平面中两维失配场合，要求二维位错网。对金属淀积，失配位错观察和其布氏矢量测定的例子相当有限，但是通常发现布氏矢量与在整体晶体中发现的布氏

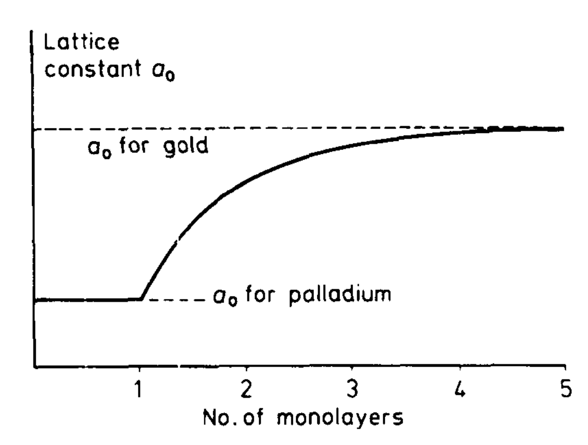



图 7-11 当用低能电子衍射测定时，在（111）钯表面上、作为淀积量函数的外延金属点阵常数的变化（Kuk 等，1983）

矢量一样。可是它们不能藉滑移自由运动，除非界平面变成滑移平面。这样，对有（111）滑移面的立方结构，除非淀积正在（111）位向生长，理想的失配位错不能滑移，因此，滑移仅发生在界面平面。这样的失配位错不能交叉滑移并通过膜的厚度。

·p.311·

这些失配位错的间距可参考由两重叠晶体获得的 moire′花样间距确定。moire′花样的例子示于图 7-26 中。设垂直于表面并平行于失配位错的基片平面间距为 $d_s$，淀积膜中平行平面的间距为 $d_f$，以%表示的失配为 $m$，此处

$$m = \frac{100(d_f - d_s)}{d_s} \tag{7-3}$$

这两套平行平面将以 moire′花样周期 $S_m$ 时隐时现地显示出来。Bassett 等（1958）给出 $S_m$ 如下：

$$S_m = \frac{d_f d_s}{d_f - d_s} = \frac{100 d_f}{m} \tag{7-4}$$

若平行于界面并垂直于位错线的失配位错的布氏矢量组元为 $b_e$（即界面中的刃型组元），$b_e$ 由下式给出：

$$b_e = n d_f \tag{7-5}$$

此处假定位错在淀积膜中。这假定是基于基片是厚的，所有由失配导致的弹性和/或塑性应变均在淀积中。对完全位错 $n$ 为整数，并由下式得出：

$$n = \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{b} \tag{7-6}$$

此处 $\boldsymbol{b}$ 是位错总的布氏矢量，$\boldsymbol{g}$ 是垂直于间距为 $d_f$ 平面的倒易点阵矢量。这样，如果这些为（hkl）平面，则 $\boldsymbol{g}$ 以 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 表示。完全调整失配的位错平行阵列间距 $S_d$ 由下式给出：

$$S_d = nS_m = \frac{100 n d_f}{m} = \frac{100(\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{b}) d_f}{m} \tag{7-7}$$

对一般在另一 f.c.c. 金属（001）面上以平行位向生长的 f.c.c. 金属场合，正常排列是沿 [110] 和 [1$\bar{1}$0] 失配位错的四方网，相应布氏矢量为 $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$ 和 $[\frac{1}{2}\frac{\bar{1}}{2}0]$。把

$$d_f = d_{220} = a/\sqrt{8}$$

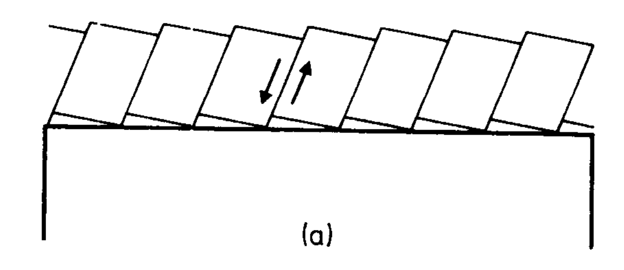
代入，即可得出要求调整所有弹性应变的位错网间距。在各种情况下，当 $\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{b} = 2$ 时，则

$$S_d = 100a/\sqrt{2}m$$

把等式（7-7）写成更一般的形式：

$$S_d = \frac{100b_e}{m} \tag{7-8}$$

一般，如上面所暗指的，失配位错在界平面中有它们的布氏矢量是没有必要的。假如界面含有位错阵列，其主要布氏矢量组分位于界面平面内，则可以调整失配。可是，垂直于界面平面的布氏矢量组分，也导致界面成一小倾斜角的边界（参看 7.5.3.1 节和图 7-12）。任何平行于失配位错线的布氏矢量组元，当给它们一螺型组元时，会使界面



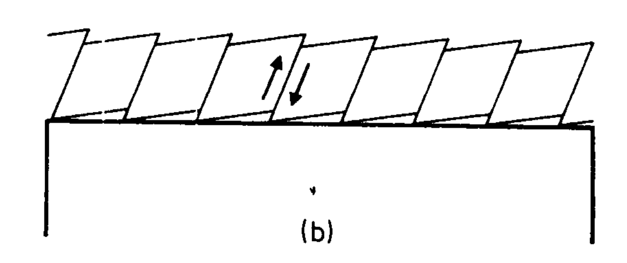




图 7-12 包含在形成失配位错过程中滑移的图解说明，该失配位错在基片和外延淀积间的界面处形成，而该外延淀积最初按伪同晶单层机制形成。(a) 产生伪同晶压应力的正失配，(b) 产生伪同晶拉应力的负失配

成低角扭曲的边界。因此界面平面可能是由倾斜和扭转组元混合构成的低角边界。可参考上面一 f.c.c. 金属晶体在另一 f.c.c. 金属晶体上的平行位向例子去说明这一结果。可能更替理想失配位错的是沿 [1 $\bar{1}$0] 和 [110]，例如相应地有布氏矢量 [$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$] 和 [0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$] 的位错。Ⅲ-Ⅴ族半导体化合物相互外延时可以看到这种失配位错，因为其布氏矢量与位错线成 60°，故此处把它们称为 60°位错。这些位错相应地在（111）和 (1 $\bar{1}$1)平面上的滑移是自由的。当给定 $n$ 的有效值为 1 时在（001）界面平面中它们布氏矢量的刃型组元为 $a/\sqrt{8}$，如此，相对于理想失配位错，可把它们的间距一分为二，且为

$$\frac{100a}{2\sqrt{2}m}$$

垂直于（001）平面的刃型组元为 $a/2$，这可能引起两套垂直的失配位错之一倾斜

$$\frac{a/2}{100a/(2\sqrt{2}m)} = \frac{\sqrt{2}m}{100}\text{ rad}$$

净结果是相对于［100］倾斜$\frac{2m}{100}$ rad。

·p.312·

这个角随 $m$ 成线性增加且当 $m=1\%$时为 1.1°。这样的倾斜角是可以看到的，但尚未见报道。沿位错线布氏矢量的螺型组元为 $a/\sqrt{8}$，而方形网导致淀积点阵扭转，其相对于［001］为

$$\frac{a/\sqrt{8}}{100a/(2\sqrt{2}m)} = \frac{m}{100}\text{ rad}$$

即每失配 1%为 0.55°。

### 7.5.3 失配位错的形成

在外延淀积中形成失配位错的方法决定于（i）淀积是否是弹性应变式的（即伪同晶），在哪一阶段藉失配位错松弛弹性应变，以及（ii）膜的生长模式，即单层生长还是成核生长。

#### 7.5.3.1 单层生长时失配位错的形成

一般地说，Frank-van der Merwe 单层生长限制于较低失配值范围，比方说 $m<10\%$，而成核则在较高失配值出现。若单层生长在较高失配值发生，理论指出，将不存在伪同晶，而第一单层必须接近自然间距，这样预期位错正好在生长最早阶段在界面形成。在能量方面最有利的位错，预期将有与通常在淀积的整体材料中出现的一样的布氏矢量。假如淀积的接触平面包含有这些布氏矢量所要求的方向，布氏矢量平行于界面的理想失配位错的形成是可能的。可是，如果淀积的接触平面不含有这些方向，则或者可能形成有异常布氏矢量的失配位错，或者失配位错将有不平行于界面平面的正常布氏矢量。在含有正常布氏矢量沿着存在的这样方向的低指数表面［即 f.c.c. 材料的（100）和（111）表面］上已获得了大量系统的资料，这些资料包括在半导体外延上的较广泛的观察。有少量关于没有或不足的（即在 f.c.c. 材料｛110｝表面仅有一个）平行于界面的正常布氏矢量时将发生什么的资料。

·p.313·

最重要的考虑是一旦按 Frank 和 van der Merwe 单层机制生长的大面积膜超过临界厚度 $t_c$ 时如何引进位错。没有任何位错通过膜，在界面自发成核失配位错是既不可能，也无十分必要。为了松弛以%表示的失配 $m$ 的弹性应变（这种弹性应变存在于膜平面，且均匀地贯穿膜的厚度）必须引入塑性变形。这可以藉滑移、攀移或者该两种方法结合做到。对滑移的基本要求是，它发生在倾斜的滑移面上，具有非零组元位错的布氏矢量平行于界面且垂直于界面和滑移面的交线。这确保在界面形成的失配位错在界面中有一刃型组元，而在膜平面中存在线性塑性应变。图 7-12（a）图解说明了对最初在弹性压缩下膜的要求，因为它包含膜的塑性拉长。图 7-12（b）图解说明了对最初在弹性拉伸

下膜的要求，弹性拉伸靠塑性压缩来补偿。图 7-12 说明了产生倾斜边界的原因，它是一组以一定间隔平行排列的滑移面发生滑移的结果。这样，在没有伴生倾斜时，淀积层有可能与基片脱离。提出了两种藉滑移产生失配位错的机制，并得到实验资料的支持。第一种，由 Matthews（1975b）提出，解释关于一定的 f.c.c. 金属其上相互生长的观察，包括连续通过基片和淀积的位错运动（参看图 7-13）。位错在倾斜的滑移面上滑移，仅通过淀积，留下拖尾位错在界面中。这结果形成非理想失配位错，满足了为布氏矢量提供的上述基本要求。该机制好像主要应用于失配较小的场合，失配或许显著小于 1%，因为调整较大的失配将需要大量适当布氏矢量的插入位错，以提供所要求的高密度失配位错。也需考虑应用于不存在插入位错的机制，像在无位错基片上或许可能生长到临界厚度。

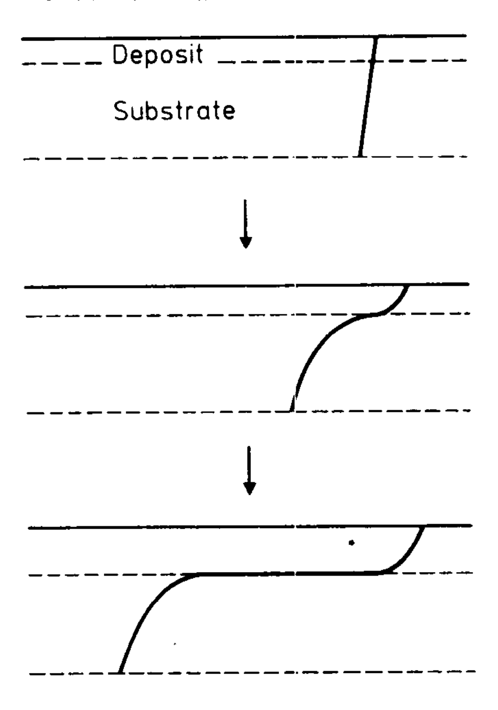



图 7-13　藉通过基片和外延淀积的位错滑移形成失配位错。位错的布氏矢量必须包含垂直于界面的组元，因此所产生的失配位错不是（理想的）刃型位错

•p.314•

像这样的机制也由 Matthews（1975a 和 1976b）所提出，包括位错环在外延淀积生长表面的成核。位错环借滑移扩张（参看图 7-14）并

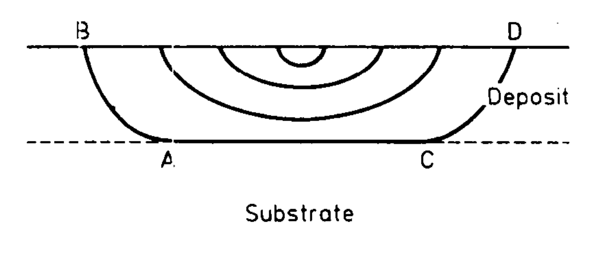



图 7-14　在外延淀积表面成核的位错环，以及它们的扩张与一对插入位错 AB 和 CD 一起在界面形成失配位错

且当它们到达界面时，与一对插入位错一起共同提供失配位错。这种机制运行，以便产生松弛所有外延弹性应变所要求的全部界面失配位错，结果界面也成为低角边界，并且如 7.5.2 节中所讨论的扭转和（或）倾斜也将发生。有少量实验证明，这样的扭转或倾斜实际确实存在，即使包含失配 1%或更大的角是可检测的。事实上，几乎没有论文研究非理想失配位错的产生，包含任何关于角状倾斜和扭转的资料，似乎已经被忽略了。一个例外是观察到硒化镉在锗上的外延淀积转了约 $2\frac{1}{2}$度（Gejji 和 Holt，1978）。这些作者指出，转动是与具有螺型组元的失配位错网的出现一致的。Igarashi（1971）进行了硫化镉在一些不同的基片上生长小的角形位向偏差的观察，他把这些角形位向偏差解释为由于失配位错排列之故。关于倾斜或扭转缺乏许多资料的一个可能原因是非理想失配位错的出现是不常见的，至少对金属淀积如此。换句话说，藉不同布氏矢量的非理想失

配位错的适当组合，避免倾斜或扭转是可能的。

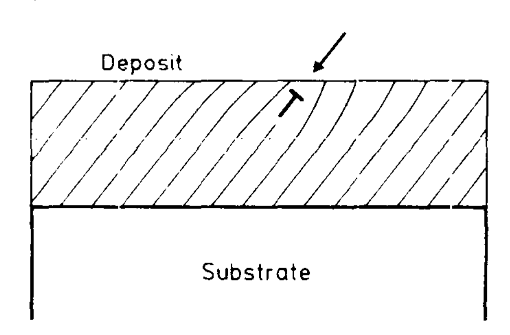



图 7-15　由于位错环的成核、压缩伏同晶应变松弛，该位错环藉攀移而扩展，在界面产生失配位错

引进理想失配位错的任何机制，至少必须包含一些位错攀移元。这是 Yagi 等（1971）首先提出的，他们观察了金膜在电子显微镜内钯上生长时理想失配位错的形成。最简单的机制是 Frank 位错环在表面成核，藉攀移移动到表面，如图 7-15 所示。如果位错环平面垂直于表面，则产生理想失配位错，更一般地说，平面倾斜于别的角和位错具有包含垂直于界面组元的布氏矢量，导致界面成为倾斜边界。同样，对 f.c.c. 金属，Frank Sessile 位错在（111）平面形成，在这里它产生一堆垛层错，这样，在（111）平面，规则排列的堆垛层错将穿过外延层。Cherns 和 Stowell（1975a）曾在电子显微镜内用蒸发法详细研究了钯在（001）金上的生长，发现 Frank Sessile 位错当在钯表面产生位错环时攀移。可是，这归结于 Shockley 部分位错的成核，参看图 7-16，其在倾斜的（111）平面上产生堆垛层错。当 Frank 位错在同样（111）平面上接着发生时，这些层错将被除去，并且两个位错在界面彼此连接产生一个理想失配位错：

$$\underset{\text{Shockley}}{\frac{1}{6}[11\bar{2}]} + \underset{\text{Frank}}{\frac{1}{3}[111]} \rightarrow \frac{1}{2}[110]$$

失配位错在(001)界面沿$[1\bar{1}0]$形成，而且是以其布氏矢量在界面中的一个纯刃型位错。

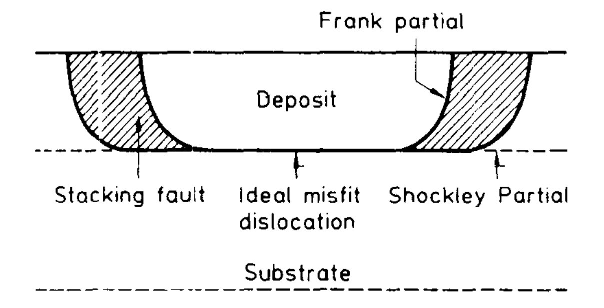



图 7-16　钯在金上的外延层中 Shockley 部分位错半环的成核，及藉攀移的扩张，这在（111）滑移面上产生一堆垛层错，其藉 Frank 部分半环的成核和藉滑移的扩张而除去，Frank 部分与 Shockley 部分在界面结合产生一理想失配位错

·p.315·

这特别的顺序仅适用于负失配（即钯的点阵常数 $a_0$ 比金的 $a_0$ 小 4.7%）。因为必须引进一额外（111）原子面以松弛在钯中的弹性拉力，此处 Frank 位错必须产生一个非固有的堆垛层错。若 Frank 位错首先成核，并由 Shockley 部分紧跟着，理想失配位错可能在界面形成，但是一排交叠的堆垛层错可能要保留在（111）面上。可是，对正失配，必须首先成核一个 Frank 位错（包含一非固有层错）随后由 Shockley 部分跟着，虽然在已有的报道中这种特定的机制尚未出现。因为它可能包含一个在（111）平面上不允许的堆垛顺序，颠倒这次序是不可能的。

当包含二个（或更多）位错环时，这样滑移和攀移的结合，提供了在界面引入理想

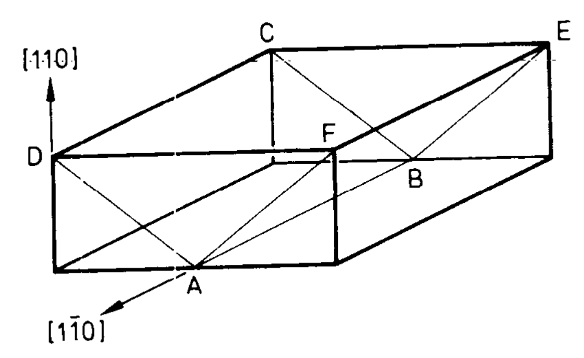



图 7-17 位错能在其上滑移到一个 f.c.c. 金属外延层和另一 f.c.c. 金属的（110）表面之间界面的滑移平面，使之沿 AB 形成失配位错。ABCD 是（111）平面，ABEF 是（11$\bar{1}$）平面

失配位错的机制，不保留任何平面层错。看来至少在某些情况下，要采用更复杂的滑移和攀移顺序。Cherns 和 Stowell（1975b）发现，当钯在（111）金表面上生长时，藉一系列交互作用产生理想失配位错三角形。这一系列交互作用跟随三个倾斜｛111｝面上 Frank 部分的同时成核。Honjo 等（1977）观察了类似的失配位错三角形，他们研究了铁在金（111）表面上原位生长。在这种情况下，铁有 f.c.c. 结构（γ-相）并伪同晶达约 0.3nm 厚，此后失配位错成核。经仔细地对照分析，揭示出这些位错分裂为部分位错。

·p.316·

最近，寻找出了一些外延半导体膜生长时引入失配位错机制的证据。对锗-硅合金的生长，Eaglesham 等（1989）观察到了一种新的失配位错源。这涉及金刚石形堆垛层错的形成，该堆垛层错起着 60°位错环源的作用，而位错可以滑移入界面。无攀移包含在此机制中。对导致伪同晶单层生长的一定范围的基片淀积组合需要作更仔细的实验研究。只能从出现的真实机制的直接证据，以及在该机制下运行的条件等增进理解。得到的关于失配位错及其在单层生长时的形成的现存资料以下列淀积为主：（a）f.c.c. 金属；（b）硅和锗及其合金；（c）立方硫化锌结构的半导体化合物。这三种经典材料有类似的滑移系统和位错，包括具有在｛111｝平面上滑移的 < 1/2 1/2 0 > 布氏矢量的位错。淀积在（001）位向的生长具有很强烈的特征，对金属层在（111）位向的生长也已进行了很广泛的研究。关于在其它位向包括（110）的淀积已进行的工作较少。由于沿着［110］和［1$\bar{1}$0］方向能形成失配位错（无论理想失配位错或所谓 60°位错）方形网，在（001）淀积场合，情况简单。不论发生何种情况，尽管倾斜或扭转将随 60°位错出现，但伪同晶弹性应变藉这网完全松弛是可能的（参看 7.5.2 节）。类似地，对（111）位向的淀积，沿［1$\bar{1}$0］，［10$\bar{1}$］和［01$\bar{1}$］的失配位错形成理想的或 60°型的三角形网。对其它许多位向，由于在界面平面中不多于一个 < 1/2 1/2 0 > 方向，可能性更有限。因此无论在界面平面仅有一个方向，或完全没有，伪同晶应变能藉理想失配位错松弛。弹性应变的完全松弛要求形成其布氏矢量倾斜于界面平面的非理想失配位错。关于在除了（001）和（111）以外的位向淀积中失配位错形成的实验资料缺乏，致使难以作出任何严格的结论，但是要进一步研究这些位向需要什么数据应有一个重点。

Postnikov 等（1976）研究了在金的（001），（110），（102），（103），（111），（112）和（123）表面上铂薄层中失配位错的形成。他们给出了一个例子，在该例子中，所有在（110）界面的失配位错沿着与 < 1/2 1/2 0 > 型布氏矢量倾斜的［1$\bar{1}$0］方向伸展着

(参看图 7-17)。假定这些已作为在 (111) 和 (1$\bar{1}$1) 平面上滑移结果而形成。由于这些平面垂直于界面，在 ($\bar{1}$11) 和 (1$\bar{1}$1) 平面上的滑移并不松弛任何伪同晶弹性应变。因此仅在[001]方向看到失配位错松弛应变,而通过包含正常{111}<1/2 1/2 0>系统的滑移松弛[1$\bar{1}$0]方向应变是不可能的。铂在(102)金表面的生长指出了另一重要情况。当应变松弛开始时产生的第一个位错,以倾斜的布氏矢量沿着[21$\bar{1}$]和[2 $\bar{1}$ $\bar{1}$]方向伸展（参看图 7-18)。这两个方向彼此成 48°角，以这样的一种排列在界面内所有方向相等地松弛

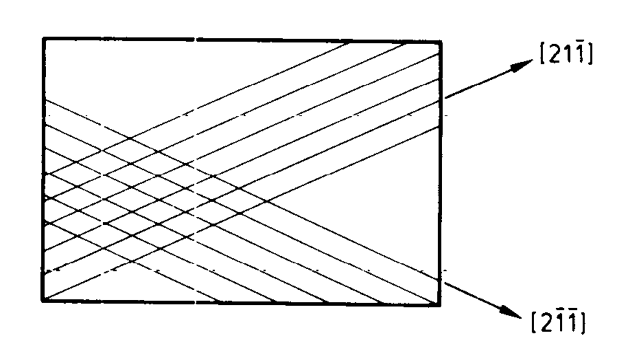



图 7-18 如 Postnikov 等看到的，在钯淀积膜和（102）金基片间界面形成的失配位错组

应变是不可能的。除非两组位错垂直,这样各向异性将增加。这或许可以解释为什么进一步应变松弛，包含形成沿（23$\bar{1}$）和［2 $\bar{3}$ $\bar{1}$］的失配位错，因为这些有助于减少应变各向异性。

这两个例子说明，对大多数界面的位向来说，纯滑移的应变松弛将导致在外延层的平面内各向异性应变分布。像在这种情况下如何能达到完全应变松弛的实验资料很少。根据熟悉的机制，看来既必须异常滑移系统开动，又必须产生位错攀移。

·p.317·

值得注意的是，有许多随着伪同晶层的形成产生失配位错 TEM 图像的例子，但却缺乏表明当淀积层变厚和弹性应变充分松弛时失配位错密度增加的系统资料。第一个失配位错趋向于形成组或团，如图 7-18 所示。不均匀的间隔往往比松弛所有失配应变所要求的大得多。提高应力使能进一步形成失配位错，则进一步要求增加厚度，这样，应力完全松弛出现在远远超过 $t_c$ 的厚度，如图 7-11 所示。伪同晶层往往生长到比理论临界厚度 $t_c$ 大得多的厚度（参看 7.5.1 节）以及随着生长的继续进行逐渐发生应变的减少，对半导体外延层，像Ⅲ-Ⅴ族化合物，这仿佛是普通经验。一般认为该增加是因为在这些结构中位错的成核和运动困难。因为在研究中，特别是在高的生长温度时，位错在许多金属淀积中容易运动，看来如像这些金属淀积失配位错缺乏的主要原因与成核困难有关。

Jesser 和 van der Merwe（1989）近来综述了涉及预测外延中临界厚度的理论。

#### 7.5.3.2 Volmer-Weber 生长时失配位错的形成

·p.318·

对许多 Volmer-Weber 生长模式（例如金属淀积在非金属基片上）来说，失配足够高，高到阻止伪同晶核的生长。按照失配位错形成的经典图（参看图 7-10）凭借界面失

配的局部分布，在简单成核初始阶段，失配位错因此能形成。对非常高的失配值，要求失配位错相互间隔很近（比方说三个甚至更少的原子间距），失配位错的概念变成没有意思了。但是对较小的失配值，要求5个或更大原子间距的位错间隔，失配的局部集中似乎产生，为此形成了失配位错。一旦失配位错在核与基片之间的界面形成，当界面扩大时核的侧向尺寸将进一步增加自动地引起失配位错网的扩张。一旦连续的无孔洞的淀积膜形成（参阅7.6.2节），即使核的聚集会导致与插入位错形成偶合的网不规则，连续失配位错网出现。

在有些系统中，外延淀积的初始核会是伪同晶应变的。一个例子是锡在碲化锡上的生长（Vincent，1969）。与单层生长机制相类似，核的弹性应变可借失配位错的形成而松弛。这能藉位错在核的边缘成核（图7-19）和它们沿着界面的运动而发生，即使界面

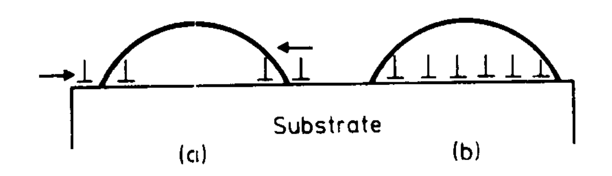



图7-19 （a）理想失配位错在核边缘成核及其沿着界面的移动；（b）结果是形成一列失配位错

平面不垂直于滑移平面，这有限量的界面滑移看来是可能的，因为当滑移发生时，核不会由于些微的运动而受周围材料的约束。这样，这种滑移所要求的应力可能显著小于整体材料。Vincent（1969）根据moire′花样间距得到证明，在锡核中的残余弹性应变以锯

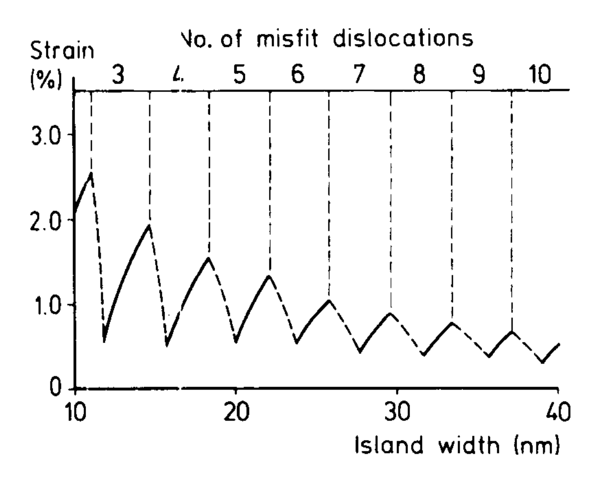



图7-20 在碲化锡上生长的锡核中作为锡核宽度逐数的应变锯齿状变化，由moire′花样间隔测量而得（Vincent，1969）

齿形的方式随着核的侧向尺寸而变化（图7-20）。他对此的解释是，当核的尺寸增加时建立起弹性应变，接着当新的失配位错由核的边缘运动到界面中时，残余应变显著减少。Takayanagi等（1975）指出，在200℃的生长温度，锡核将熔化，对上一解释的正确性产生怀疑。他们对再现由Vincent发现的锯齿状变化试验失败了，但是藉电镜内原位淀积，他们得到了在80℃生长时，单个固体核图像中Moire′花样间隔锯齿状变化的证据。部分地因为没有发现失配位错存在的直接证据，因此对锯齿状变化提出了另一不同的解释（参看Honjo和Yagi，1980）。这一解释系基于锡的直线型原子链的存在，该原子

链均匀地应变，没有图 7-10 模型中所要求的失配集中。把锯齿状的变化解释为两个不同的稳定图形间直线型链改变的结果。在 Matthews（1966）早期工作中观察到位错由核的边缘运动，提供失配位错以松弛弹性应变。Cabrera（1964，1965）推断，当核的尺寸增加时在核中的伪同晶弹性应变量将减少，且这将伴随着发生失配位错数量的增加。图 7-20 描述了这种减少。对在碲化锡上的锡，其在所进行测量的方向上有 7.8% 的失配。在核的界面引进失配位错的机制和那些要求藉单层生长形成淀积的机制之间重要差别，在于没有要求任何塑性变形通过核的厚度。当在核与基片的界面引进失配位错时，在核中的弹性应变自动松弛，而在没有和塑性变形相关联的连续淀积膜中没有这样的松弛是可能的（参看 7.5.3.1 节）。如 Jesser 和 Matthews（1968b）所提供的，包含无塑性变形通过核厚度的进一步机制是，藉现有增加插入位错引进失配位错，如图 7-21 的说明。
·p.319·

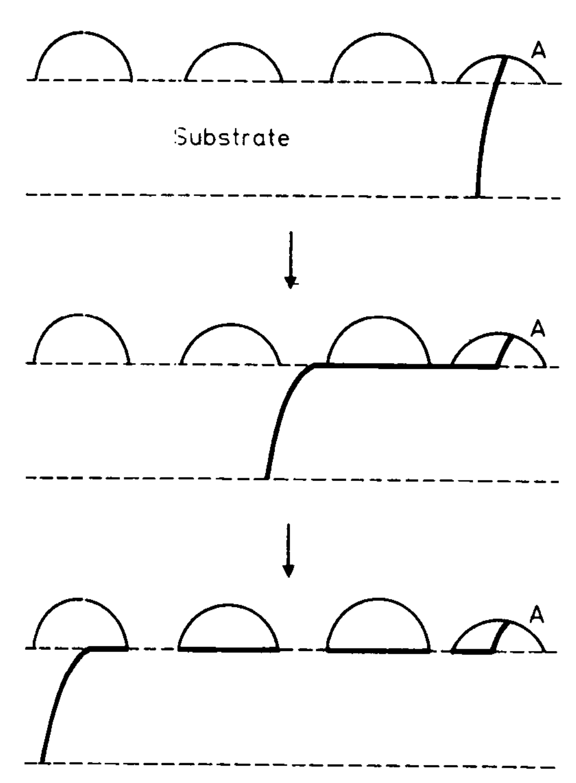



图 7-21　由于伸展入核的基片位错的运动，在与核的界面产生非理想失配位错阶段。保留在核 A 内的位错能移出核，在核 A 下面完全形成失配位错

7.5.3.3　Stranski-Krastanow 生长时失配位错的形成

关于在 Stranski-Krastanow 机制单层生长阶段以后失配位错形成模式的资料似乎很少或没有。这是因为几乎没有电镜进行用这模式产生金属淀积。通过类推在 Frank-van der Merwe 生长和 Volmer-Weber 生长时所出现的能推断其可能性。假如伪同晶弹性应变的松弛，在 3D 成核阶段开始之前发生，借在 7.5.3.1 节中讨论的机制将引入失配位错。假如成核发生在伪同晶层顶上，看来失配位错将在核的边缘成核，像图 7-19。核既可直接形成，或在它们接着生长时形成。这些失配位错想必必须扩张通过在核下面的连续层，或许成扩展位错环形成。

# 7.6 外延生长层中的点阵不完整性

·p.320·

## 7.6.1 不完整结构的观察

除了失配位错外，虽然在生长理想条件下基本上没有缺陷，但外延层一般仍含有各种点阵缺陷。最普通的缺陷是位错线，它开始于与基片的界面而末端在层的自由表面，这称为插入位错，它既可沿着很直的路径连接膜的二个表面，也可以沿着两表面间更为复杂路径。在后一情况，可能是两个或更多的位错之间的交截引起某些不规则网，像这样的排列更多地在半导体膜中观察到。这部分地因为在厚（比方说 > 1μm）半导体层上实现的电子显微镜观察比在金属膜上多。报道的位错密度达 $10^8mm^{-2}$。

在许多外延层中，特别是在像碱金属卤化物那样非金属基片上生长的 f.c.c. 金属中发现堆垛层错。这些平面层错一般贯穿膜的厚度并终结在部分位错附近的膜中，如图 7-22所示，也可能出现交叠堆垛层错，以及显微孪晶。

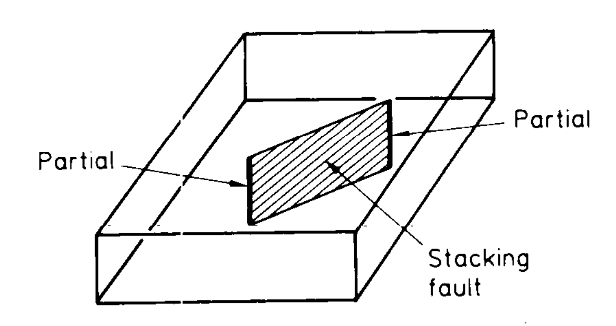



图 7-22　聚集产生的有限长度堆垛层错，并以两个部分位错为界

## 7.6.2 点阵缺陷形成模式

把点阵缺陷形成的主要模式分类如下：

(1) 基片的缺陷复制；

(2) 与失配位错连着的缺陷形成；

(3) 在核聚集时引入缺陷。

此外，作为基片表面的污染结果而引入缺陷，但是在名义上清洁条件下什么将随之发生与运作机制有关。

### 7.6.2.1 基片的复制

若基片包含有暴露在表面的点阵不完整性，而外延生长产生在该表面上，则会发生这些不完整性伸展入外延层中。不论它按单层或 3D 核生长不期望不完整性伸展入有自身点阵间隔并不是伪同晶与基片的层中。这是因为在界面淀积中原子相关位置在很大程度将由它们与淀积的连接所决定。另一方面，如果淀积层是伪同晶，因为淀积原子的位置（例如在单层生长中）将完全决定于原子在基片表面中的位置，期望不完整性伸展入淀积。所熟悉的基片位错的复制或伸展入在某些情况下（例如 Matthews，1975b）产生的

淀积中，而不是其它，没有系统的实验数据去支持上面给出的各种理论。复制的出现是否决定于其他材料性能，除了在淀积中伪同晶外，或决定于基片位错的布氏矢量，知道这一些是有益的。

·p.321·

7.6.2.2　与失配位错相连接的缺陷

失配位错的形成，是否包含穿过淀积厚度缺陷的形成，决定于失配位错形成机制。

对理想伪同晶单层生长，当淀积膜厚度增加超过临界厚度 $t_c$ 时，失配位错以两种方法之一产生（参看 7.5.3.1 节）。第一种方法包括从基片复制的插入位错的运动，虽然包含了既存插入位错列，但这种机制不引入新的插入位错。第二种是更重要的机制，包括在生长的伪同晶淀积膜表面位错环成核。把这基本过程图解说明于图 7-14 中。该图表明，当位错环扩展并引起在界面形成失配位错时，留下二插入位错 AB 和 CD。当环继续扩展时它们移开，但是除非它们移动到膜的边缘，否则留作插入位错。一般这不像能发生，因为环将在膜表面许多点成核，并且每个环将引入一有限长失配位错。进一步的扩张将中断，这种中断，既可以是由于在膜的相邻区域产生别的失配位错环从而减少局部应力的结果，也可能像局部区域有杂质或别的位错等作为一种障碍所产生的结果。这样单位面积上产生的插入位错数将为单位面积上产生环数的 2 倍。这依次地决定于（a）失配及其松弛程度；（b）位错环的布氏矢量；（c）产生失配位错的平均长度。在这简单基础上，插入位错数 $N$ 由下式给出：

$$N = \frac{4km10^{10}}{lb_e}/\text{mm}^2 \tag{7-9}$$

此处 $m$ 以％计是失配，系数 $k$ 由 nm 计的长度 $l$ 以失配位错四方阵列和在界平面内布氏矢量刃型组元 $b_e$（nm）所调节。这由等式（7-8）导出。可是实际上，不同扩展位错环之间的交互作用有可能是很重要的。对在同样倾斜面上二个环，交互作用将导致如图 7-23所示的一对插入位错的消失。对在靠近的相邻平行倾斜平面上的两个环，可能产生

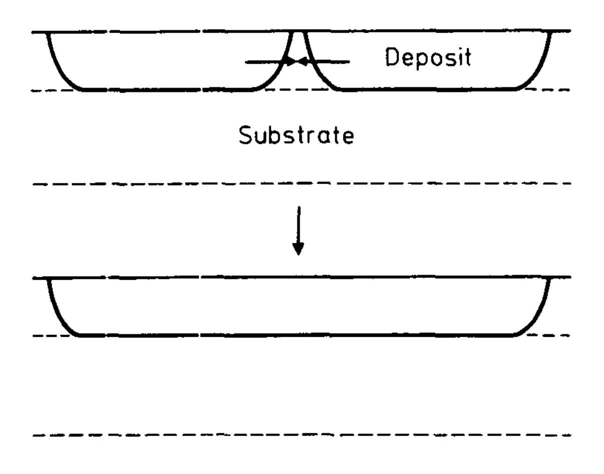



图 7-23　相同布氏矢量和在同样滑移面上两个扩展位错间的交互作用，导致插入位错数量的减少

一对几乎相等的符号相反的位错。而这些靠近的相邻平行倾斜平面被分隔一段距离，其值小于松弛所有弹性应变所要求的失配位错的间隔。一般它们具有混合的刃型和螺型特

征并在它们之间有吸引力。藉攀移和交叉滑移的结合它们可能因此而彼此消失。因此 $N$ 可能要从等式（7-9）所给的值中减去很多。事实上，由于这形成机制，保留在薄外延层中插入位错数量的实验数据极少。这包括关于外延半导体层的研究，尽管一般假设这机制引起插入位错的形成。同样，总结在 7.5.3.1 节的更为复杂的机制也可能预期形成插入位错，可能还有堆垛层错的结果。

·p.322·

7.6.2.3　由核聚集所导致的缺陷

当核以其自然晶体间距形成，以及在与基片的界面有失配时，一个核中的界面原子与在相邻核中界面原子的连线，不需要为正常原子间距的整数倍。这一点的出现是因为基片和淀积的点阵不是同等大小的，所以两核的点将有小的随机位移。Jacobs 等（1966）首先提出这些位移失配能引起位错的形成。Earlier, Matthews（1959）曾提出当两核聚集时能产生堆垛层错，并且 Matthews 和 Allinson（1963）推断由聚集常导致 f.c.c. 金属在岩盐上生长时扩张形成微孪晶。

·p.323·

参看图 7-24 来考虑这作用。图 7-24 表示根据正为一组晶面垂直于基片表面的三个聚集核之间的位移失配。按照这模型，当三对核中的每一对相互连接时它们长大，所示平面将这样连接以减小弹性应变能。对聚集核对之间位移失配一定值，如图 7-24 的例子，连接将这样出现，以便在核之间的洞中产生一初期插入位错（Jacobs 等，1966）。当洞被充满，产生了真正的插入位错，当化合物核，或岛，无任何进一步聚集而保留着时，位错移出岛是可能的。随着进一步聚集（参看 7.4.2 节），一旦连续网结构形成，任何有效地移动出岛的插入位错将导致在孔洞中的初期插入位错进入到它们移动的地方。一旦孔洞被充满，接着不可避免地产生真实插入位错。当核和岛非常小时，在早期，类液态聚集可能阻止按图 7-24 机制的插入位错的形成。可是在后阶段，逐渐导致网阶段（可能不阻止该机制的运行。在岛之间的这样的位移失配，是基片和淀积之间失配的必须的结果，引起插入位错的形成。支持这个结论的实验资料已借原位透射电镜获得，且在较早的综述（Pashley 1965，Honjo 和 Yagi 1980）中也已有例子存在。

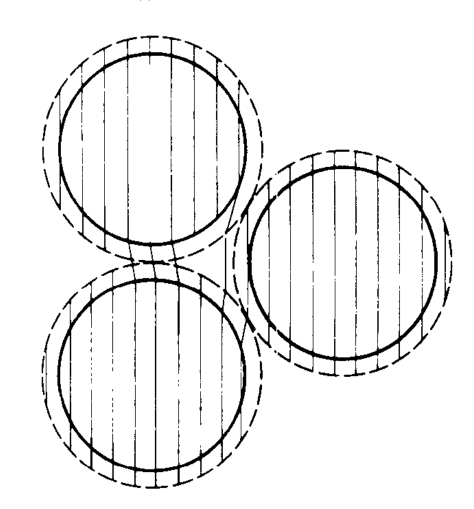


图 7-24　藉三个与基片非同晶的核聚集形成插入位错，如此在相邻核之间存在随机位移失配，垂直线表示一组平行晶面

图 7-24 所示的机制应用在基片和淀积间有失配而无伪同晶的场合。其应用不考虑失配位错的存在。若对失配位错的形成来说失配不是太大（参看 7.5.3.2 节），根据失配位错的连接，提出了另一个导致插入位错形成的机制（图 7-25）。在核与基片的界面处的失配位错不需要彼此对齐排成直线，为此，当这样的核聚集时，要求失配位错的某些局部的结合允许它们相互连接。取决于与每副三个聚集岛相联系的失配位错间的不对准程度，失配位错（例如图 7-25 中的 pq）之一可能离开在聚集中心的终端。因为位错不

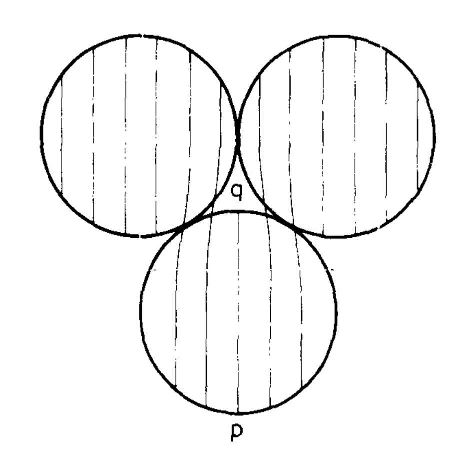



图 7-25　在三个相邻核的界面作为失配位错连接结果所形成的插入位错。垂直线表示一组平行失配位错

能在晶内结尾，失配位错 pq 必须在 q 与聚集时形成的插入位错相连接。在这种情况下，插入位错必须具有失配位错 pq 一样的布氏矢量。这样，用这种机制所产生的插入位错将受制于其布氏矢量与失配位错布氏矢量的适配，而尚无资料证明这是否是正常情况。插入位错间交互作用结果，可能导致形成其它布氏矢量的位错。

·p.324·

如果两个核或岛之间的位移失配有适当值，则它们间的聚集会引起堆垛层错的形成。对 f.c.c. 系统要求的精确位移是$\frac{1}{6}$ < 211 >。随（001）基片上发生的平行生长在表面平面没有这样的矢量，但有与表面成 24°角和 < 211 > 方向。这样，在表面平面的适当位移能有大量组元平行于 < 211 > 方向。最有利的情况是在（001）表面中沿着［210］方向位移失配 *d* 沿［211］有 0.91d 组元，如此位移 *d* 的适当值可能极大程度上由聚集形成的堆垛层错所调节。对在（111）基片上的生长，在表面中有 < 211 > 方向，这样，适当的位移可完全地通过聚集时形成的堆垛层错来调节。这些例子表明，由于失配，有些核的随机位移　如实际观察到的似乎导致聚集时堆垛层错的形成（Jacobs 等，1966，参看图 7-26）。资料表明，借滑移可把这些堆垛层错除去，而淀积连续由孤立的核或岛所组成。在生长较晚阶段，堆垛层错的消降导致形成初期插入位错，正如上述在网处移去位错情况。

·p.325·

除了穿过外延淀积的薄微孪晶形成外，并相信由核聚集的结果（Matthews 和 Allinson，1963），用透射电镜观察到了在外延淀积早期形成的 f.c.c. 金属多孪晶颗粒的存在。几位工作者通过在碱金卤化物解理表面上的生长对它们进行了鉴定（例如 Ino 和 Ogawa，1967），还观察了在云母解理表面上的生长（Allpress 和 Sanders，1964）。在最简单的形式中，它们由以（111）表面为界的四面体，连同在这四面体表面中二个表面每一面上的初生孪晶和次生孪晶所组成，如图 7-27 所示。由此产生的化合物颗粒，当沿着 OA 观看时，具有 5 重对称。更复杂的颗粒，包含大量四面体组分，仿佛具有六角对称。其它包含 5 个四面体组分的颗粒，呈菱形。

在成核早期出现的倍增孪晶颗粒的数量当继续生长时减少。认为这大都由于聚集时产生再结晶（参看 7.6.3 节）。在继续淀积时剩余颗粒的尺寸增大。有一些倍增孪晶颗粒最初藉聚集形成的资料，尽管它们也可以考虑为从成核较早阶段就开始，倍增孪晶颗粒呈自发应变结构状态（Ogawa 和 Ino，1972）。

### 7.6.3　长大过程中不完整结构的改变

一旦形成了连续无孔洞并大都无应变的外延层，进一步生长借延续用单层工艺淀积的位向而进行。考虑当层厚增加时存在在层中的点阵缺陷将如何发展是有意义的，因为

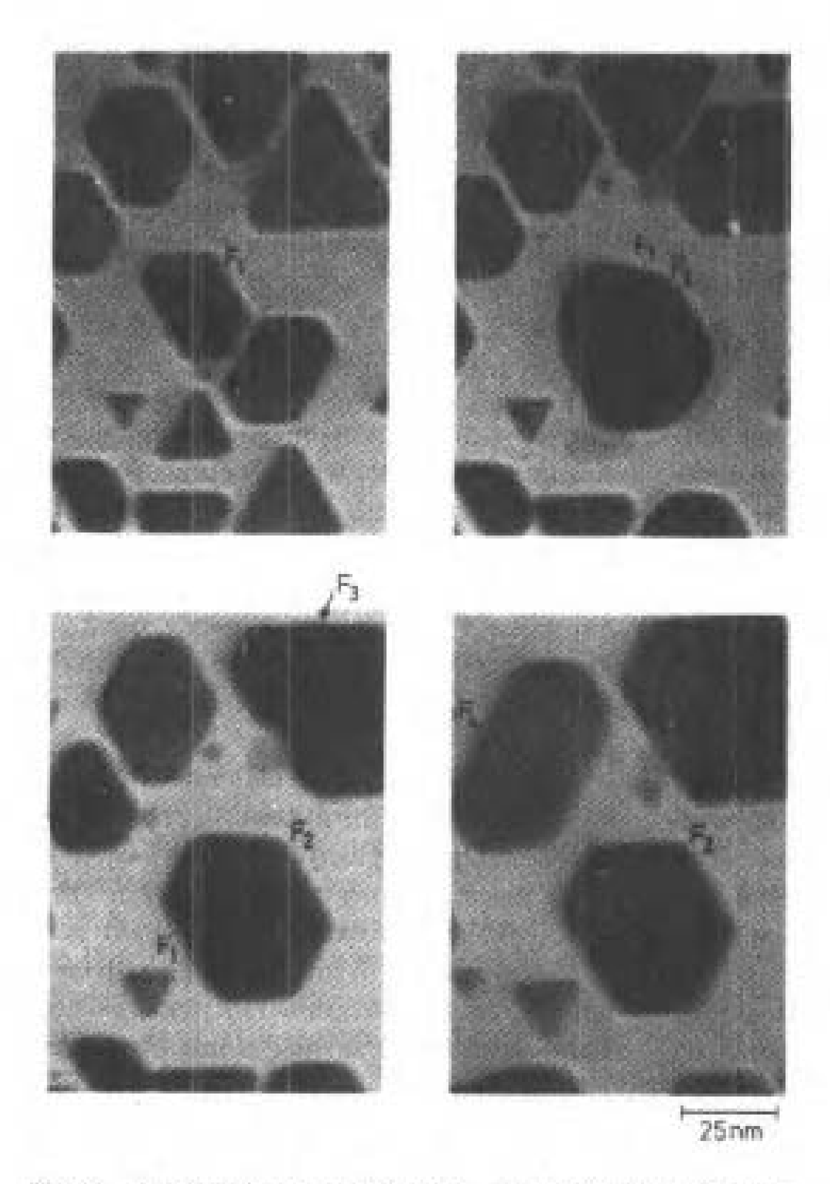



图 7-26　在电镜内在 $MoS_2$ 上金的生长，表明随着聚集堆垛层错 $F_1$，$F_2$，$F_3$，$F_4$ 的形成和消失（Jacobs 等，1966）

在7.6.2节中讨论的没有一种机制可能用于均匀外延或零失配生长，则不期望发生新的单独的缺陷形成。

·p.326·

在金属外延情况下，看来有一些关于不完整结构随着厚度增加而改变的资料。因为厚 1μm 到 5μm 的层一般用于光学和电子学性能的研究，所以对外延半导体的较厚层作了许多研究。一般发现，在外延层中的位错密度随着距表面的距离而减少，这种层的表面区域会相当完整。存在的插入位错在生长进行中必须伸展入外延层，但在局部应力作用下当它们长度伸长时会改变它们的方向。这样一来，它们能与别的位错相互作用，与它们联结，并且当几个位错连接在一起时可能形成不规则网。当该连接过程发生时，连接的位错进一步扩张进入生长层时中止。用这种方法，插入位错数量随着厚度减少，而包含差不多平行于表面运行的位错不规则网留在生长表面的下面。假如生长在适当高的温度下继续着，借滑移和/或攀移过程改变和简化这些网。这普通的概念看来是与在半导体上所作的观察是一致的，并且看来类似的改变在外延金属层情况下将发生，所以当

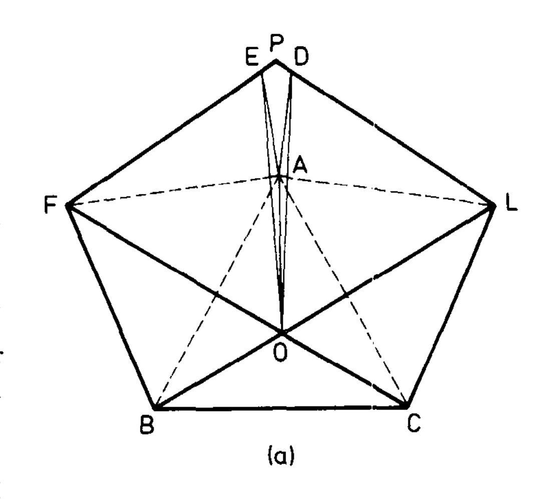
厚度增加时出现缺陷密度减少。

## 7.7 总结和结论

外延在金属范围内被观察到，但许多重点放在 f.c.c. 金属的生长上。当 f.c.c. 金属在为基片的单晶金属上生长时，伪同晶单层生长机制应用于许多场合，而 Volmer-Weber 机制的 3D 核的形成出现在另外情况。对个别情况应用 Stranski-Krastanow 机制。当 f.c.c. 金属在非金属单晶上生长时最通常的生长模式是 3D 成核。许多现存资料与在碱金属卤化物基片上生长有关。在适当条件下，看来可以在许多基片上获得金属的外延。一些尚未十分清楚的因素的最近总结，连同外延目前理解的讨论已由 Bauer 等发表（1990）。

和其它外延薄膜一样，特别是那些半导体薄膜，在近 10 到 15 年来已进行了较广泛的研究，金属外延淀积，通常含有穿过膜厚的高密度点阵缺陷。这一般应用 Volmer-Weber 3D 成核机制生长。而只有确实含低缺陷密度的外延金属膜按 Frank-van der Merwe 单层机制生长。在这些后面的情况下伸展通过膜厚度的缺陷的形成似乎主要是作为一种机制运行的结果，该种机制的运行，以提供调整基片与淀积之间的失配所要求的界面失配位错。

·p.327·



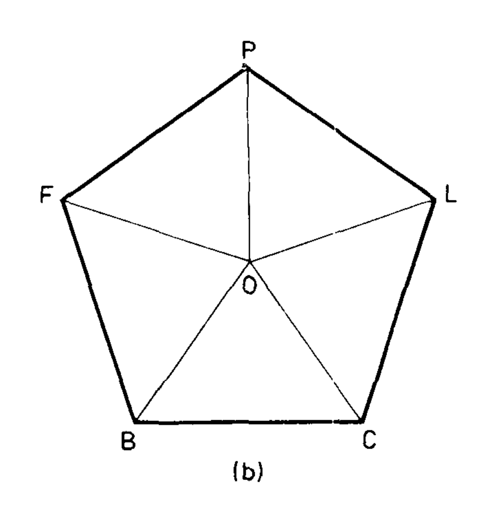




图 7-27 5 重倍增孪晶颗粒形成模型。(a) OABC 是基本的（111）位向四面体，在四面体的 2 个面上形成初生孪晶四面体 OACL 和 OABF，次生孪晶是 OALD 和 OAFE。当沿 OA 观看时，空隙 ED 的结尾（闭合处）给予颗粒 5 重对称，如（b）所示

关于界面失配位错和当外延层进行生长时贯穿外延淀积厚度的缺陷两者发展的系统资料很少；现存各种模型解释和预言各种缺陷结构是怎样形成的，这些模型已由许多实验资料所支持，但是模型没有包含许多细节，同时应用的范围和限制也不十分清楚。例如，假如为了研究磁性和超导性能，金属和合金的外延淀积的用途增加，则将需要提高关于缺陷结构及其形成的知识。当外延金属层的技术应用发展时这需要将进一步增加，看来这是可能的。有重大发展意义的一个领域是超点阵结构的生长，包括应变层超点阵（参看本卷第 8 章）。MBE 技术已能使这样的超点阵成功地生长，但是好像对可能有用的金属对有限制，因为对金属 A 在金属 B 上的和对金属 B 在金属 A 上两者，单层生长往往不能发生。弄清楚是否采用合金而不是纯金属增加高质量超点阵生长范围将是很有意义的。

## 7.8 参考文献


Allpress, J. G., Sanders, J. V. (1964), *Phil. Mag.* 10, 645.

Ball, C. A. B. (1970), *Phys. Status Solidi* 42. 357.

Ball. C. A. B., van der Merwe, J H. (1970), *Phys. Status Solidi* 38, 335.

Bassett, G. A. (1958), *Phil. Mag.* 3, 1042.

Bassett, G. A. (1960), in: *Proc. Eur. Conf. Electron Microsc. Delft*: Houwink. A. L., Spit. B. J. (Eds.), Nederlandse Vereniging voot Electromenmicroscopie, p. 270.

Bassett, G A., Menter. J. W., Pashley, D. W. (1958), *Proc. Roy. Soc. A*246. 345—368.

Bauer. E., (1958), *Z. Kristallogr.* 110. 372.

Bauer. E., Poppa, H. (1972), *Thin Solid Films* 12. 167.

Bauer, E., van der Merwe, J. H. (1986), *Phys. Rev. B*33. 3657.

Bauer, E., Dodson, B. W., Ehrlich, D. J., Feldman, L. C., Flynn, C. P., Geis, M. W., Harbison, J. P., Matyl, R. J., Peercy P. S., Petroff, P. M., Phillips, J. M., Stringfellow, G. B., Zangwill, A. (1990), *J. Mater. Res.* 5, 852.

Bethge, H., Keller, K. W., Ziegler, E. (1968), *J. Cryst. Growth.* 3, 184.

Bruck, L. (1936), *Ann. Phys.* 26, 233.

Cabrera, N. (1964), *Surf. Sci.* 2. 320.

Cabrera, N. (1965), *Mem. Sci. Rev. Mat. LXII*, 205.

Chems, D, Stowell, M. J. (1975a), *Thin Solid Films* 29, 107.

Chems, D., Stowell. M. J. (1975b), *Thin Solid Films* 29, 127.

Chems, D., Stowell, M. J. (1976), *Thin Solid Films* 37, 249.

Cunningham, J. E., Flynn, C. P. (1985), *J. Phys. F. Met. Phys.* 15, L221.

Durbin, S. M., Cunningham, J. E, Flynn, C. P. (1982), *J. Phys. F. Met. Phys.* 12. L75.

Eaglesham, D. J., Kvam, E. P., Maher, D. M., Humphreys, C. J., Bean. J. C. (1989), *Phil. Mag. A* 59. 1059.

Esaki, L., Tsu, R. (1970), *IBM J. Res. Develop.* 14. 61.

Finch, G. I., Quarrell, A. G. (1933), *Proc. Roy. Soc. A* 141, 398.

Finch, G. I., Quarrell, A. G. (1934), *Proc. Phys. Soc. Lond.* 46, 148.

Flynn, C. P. (1988), *J. Phys. F: Met. Phys.* 18. L195.

Frank, F. C., van der Merwe, J. H. (1949a), *Proc. Roy. Soc. A*198, 205.

Frank, F. C., van der Merwe, J. H. (1949b), *Proc. Roy. Soc. A* 200, 125.

Frank, F. C., van der Merwe, J. H. (1950), *Proc. Roy. Soc. A* 201, 261.

Frankenheim, M. L. (1836), *Ann. Phys.* 37, 516.

Gejji, F. H., Holt, D. B. (1978), *J. Mater. Sci.* 13. 2048.

Grunbaum, E. (1975), in: *Epitaxial Growth*, Matthews, J. W. (Ed.), New York: Academic Press. pp. 611—673.

Harris, J. J., Joyce, B. A., Dobson. P. J. (1981a), *Surf. Sci.* 103. L90.

Harris, J. J., Joyce. B. A., Dobson. P. J. (1981b), *Surf. Sci.* 108. L444.

Honjo, G., Takayanagi, K., Kobayashi, K., Yagi, K. (1977), *J. Cryst. Growth* 42. 98.

Honjo, G., Yagi, K. (1980), in: *Current Topics in Materials Science Vol.* 6. Amsterdam: North Holland Publishing Company. pp. 195—307.

Hsieh, T. C., Chiang, T. C. (1986), *Surf. Sci.* 166. 554.

Hull, R., Bean. J. C., Warder, D. J., Leibenguth, R. E. (1988), *Appl. Phys. Lett.* 52, 1605.

Igarashi, O. (1971), *J. Appl. Phys.* 42. 4035.

Ino, S., Ogawa, S. (1967), *J. Phys. Soc. Japan* 22, 1365.

Jacobs, M. H., Pashley, D. W., Stowell. M. J. (1966), *Phil. Mag*. 13, 129.

Jain, S. C., Willis, J. R., Bullough, R. (1990), *Adv. Phys*. 39, 127.

Jalochowski, M., Bauer, E. (1988a), *Phys. Rev*. *B*37, 8622.

Jalochowski, M., Bauer. E. (1988b), *Phys. Rev*. *B*38, 5272.

Jesser, W. A., Matthews, J. W. (1967), *Phil. Mag*. 15, 1097.

Jesser, W. A. Matthews. J. W. (1968a), *Phil. Mag*. 17, 461.

Jesser, W. A. Matthews. J. W. (1968b), *Phil. Mag*. 17, 595.

Jesser, W. A., van der Merwe, J. H. (1989), in: *Dislocations in Solids. Vol*. 8: Nabarro, F. R. N. (Ed.), Amsterdam: North Holland. pp. 421—496.

Jin. B. Y., Ketterson. J. B. (1989), *Adv. Phys*. 38. 189.

Kern. R., LeLay. G., Metois. J. J. (1979), in: *Current Topics in Materials Science Vol*. 3. Amsterdam: North Holland Publishing Company. pp. 131—419.

Kingery. W. D., Berg, M. (1955), *J. Appl. Phys*. 26, 1205.

Kwo, J., McWhan. D. B., Hong, M., Gyorgy, E. M., Feldman, L. C., Cunningham, J. E. (1985), in: *Layered Structures. Epitaxy and Interfaces. Pittsburgh: Materials Research Society: Symposia Proceedings Vol*. 37. pp. 509—515.

Kuk, Y., Feldman, L. C., Silverman, P. J. (1983), *Phys. Rev. Lett*. 50, 511.

Markov, I., Stoyanov, S. (1987), *Contemp. Phys*. 28, 267.

Matthews, J. W. (1959), *Phil. Mag*. 4, 1017.

Matthews, J. W. (1965), *Phil. Mag*. 12, 1143.

Matthews, J. W. (1966), *Phil. Mag*. 13, 1207.

Matthews, J. W. (1975a), *J. Vac. Sci. Technol*. 12, 126.

Matthews, J. W. (1975b), in: *Epitaxial. Growth*. Matthews. J. W. (Ed.), New York: Academic Press. pp. 560—609.

Matthews, J. W., Allinson, D. L. (1963), *Phil. Mag*. 8, 1283.

Matthews, J. W., Grunbaum, E. (1965), *Phil. Mag*. 11, 1233.

Matthews, J. W., Crawford, J. L. (1970), *Thin Solid Films* 5, 187.

Milne. R. H. (1990), in: *Supplementary Volume 2 of the Encyclopedia of Materials. Science and Engineering*: Cahn, R. W. (Ed.), Oxford: Pergamon. pp. 1231—1234.

Neave, J. H., Joyce, B. A., Dobson P. J., Norton, N. (1983), *Appl. Phys*. *A*31. 1.

Ogawa, S., Ino, S. (1972), *J. Cryst. Growth*. 13, 144.

Osakabe, N., Tanishiro, Y., Yagi. K., Honjo, G. (1980), *Surf. Sci*. 97, 393.

Pashley, D. W. (1956), *Adv. Phys*. 5, 173.

Pashley, D. W. (1965), *Adv. Phys*. 14, 327.

Pashley, D. W., Stowell. M. J., Jacobs, M. H. Law, L. J. (1964), *Phil. Mag*. 10, 127.

Pautikis, V., Sindzingre, P. (1987), *Physica Scripta T* 19, 375.

Poppa, H., (1969), *J. Vac. Sci. Technol*. 2, 42.

Postnikov, V. S., Ijevlev, V. M., Solovjev, K. S. (1976), *Thin Solid Films* 32, 173.

Royer, L. (1928), *Bull. Soc. Franc. Min*. 51, 7.

Seifert, H. (1953), in: *Structure and Properties of Solid Surfaces*: Gomer, R., Smith, C. S. (Eds.), Chicago: University Press, p. 218.

Steigerwald. D. A., Egelhoff. W. F. (1987), *Surf. Sci*. 192, L887.

Takayanagi, K (1985), in: *Layered Structures and Epitaxy, Pittsburgh: Materials Research Society: Symposium Proceedings Vol*. 56, pp. 129—138.

Takayanagi, K., Yagi, K., Kobayashi, K., Honjo, G. (1975), *J. Cryst. Growth* 28, 343.

Takayanagi, K., Yagi, K., Kobayashi, K., Honjo, G. (1978a), *J. Phys. E: Sci. Instrum*. 11, 441.

Thompson, C. V., Floro, J., Smith. H. I. (1990), *J. Appl. Phys*. 67, 4099.

Valdre, U., Robinson, E. A., Pashley, D. W., Stowell, M. J., Law, T. J. (1970), *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 3, *501*.
van der Merwe, J. H. (1963), *J. Appl. Phys* 34, 117.
Vincent, R. (1969), *Phil. Mag.* 19, 1127.
Venables, J. A., Price, G. L. (1975), in: *Epitaxial Growth*: Matthews, J. W. (Ed.), New York: Academic Press. pp. 382—436.
Venables, J. A., Derrien, J., Janssen, A. P. (1980), *Surf. Sci.* 95, 411.
Venables, J. A., Spiller, G. D. T., Hanbücken, M. (1984), *Rep. Progr. Phys.* 47, 399.
Walton, D. (1962), *Phil. Mag.* 7. 1671.
Willis, J. R., Jain, S. C., Bullough, R. (1990), *Phil. Mag.* A62, 115.
Yagi, K., Takayanagi. K., Kobayashi. K., Honjo, G. (1971), *J. Cryst. Growth* 9, 84.

# 8 金属多层体

A. Lindsay Greer and Robert E. Somekh
Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge, U.K.

(李 强 译)

## 目 录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $a$ | 点阵参数 |
| $D$ | 扩散系数 |
| $\tilde{D}$ | 互扩散系数 |
| $D_0$ | 扩散系数指数项前的系数项 |
| $H_{c2}$ | 上临界磁场强度 |
| $k_B$ | 波尔兹曼常量 |
| $M_r$、$M_s$ | 剩余磁化强度，饱和磁化强度 |
| $Q$ | 激活能 |
| $T$ | 温度 |
| $t$ | 一个单层生长的时间 |
| $T_C$ | 超导转化温度 |
| $T_m$ | 熔化温度 |
| $Y$ | 双轴平面弹性模量 |
| $\theta$ | 单层覆盖度 |

| | |
|---|---|
| $\Theta$ | 布拉格角 |
| $\theta_k$ | 磁-光 Kerr 效应旋转角 |
| $\lambda$ | 辐射波长 |
| $\nu$ | 点阵振动频率 |
| ALE | 原子层外延 |
| b. c. c. | 体心立方 |
| c. c. p. | 立方密排 |
| CVD | 化学气相沉积 |
| EXAFS | 扩展 X 射线吸收精细结构 |
| LUCS | 层状超薄共格结构 |
| MBE | 分子束外延 |
| MOCVD | 金属-有机物化学气相沉积 |
| NMR | 核磁共振 |
| PACVD | 等离子辅助化学气相沉积 |
| RHEED | 反射式高能电子衍射 |
| RKKY | Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida（交换相互作用） |
| TEM | 透射电子显微术 |
| UHV | 超高真空 |
| XHV | 极高真空 |
| YSZ | 氟化钇稳定氧化锆 |

# 8.1 引　言

金属多层体集中体现了金属薄膜沉积的精妙之处。它代表原子尺度上的材料工程，其结构由仅仅两到三个原子层厚的薄层所组成。半个世纪前用金属多层体来标定 X 射线波长的初始工作以来，目前，它在 X 射线光学系统中已有确定的应用。它还有其它潜在的应用，值得注意的是作为薄膜磁性和磁-光记录材料。迄今为止，半导体多层体的发展使金属多层体的工业应用相形见绌（第 4 卷，第 8 章）。半导体多层体的发展已经建立了能带结构工程的新领域，并使半导体装置的设计发生了革命。尽管如此，在能够利用精密人造、精细成层的各种各样的材料研究领域内已经探索了金属多层体的性能。由于其独特的性能，金属多层体仍然是特别富有成果的研究领域，并且，材料表征技术的新进展促进了这方面的工作。

本章首先在 8.2 节中描述这些新材料的结构类型，然后在 8.3 节中介绍其各种性能。8.4 节是本章核心，包括制备方法并强调目前能进行常规沉积这些精细结构的新进展。已促进多层体研究发展的表征方法在 8.5 节概述。尽管金属多层体尚还没有半导体多层体那么重要，但却有很大的潜力，在 8.6 节中简要地讨论了应用和发展前景。

# 8.2 结　构

## 8.2.1 分类

本质上讲，多层体通过交替沉积两种不同的材料制得。经过或许是开始不多的几层之后，可以认为一种材料的各层的结构都相同。显然，每种材料的结构对多层体的性能是重要的，不仅它对其本身，而且对另一种材料的结构可能产生的影响是显著的；每种材料作为沉积另一种材料的基底。在金属多层体中，材料可以是非晶、多晶或单晶——比在半导体多层体中常见的结构和结构组合范围宽得多。但是，并不是所有的结构组合都是可能的。一般单晶薄膜只能通过在单晶基底上外延生长获得，那么，该薄膜和基底具有明确的取向关系（参见第 7 章）。多晶沉积层通常表现出一定程度的择优取向。多晶薄膜，甚至在非晶基底上，常常能够经退火来获得特定晶体学轴垂直于基底的大晶粒尺寸（比薄膜厚度大得多）。这种嵌镶结构可能具有许多单晶膜的性能，尽管该晶粒相对基底法线的取向不确定。单晶层将含有类型和密度缺陷，取决于沉积条件和基底的完整度。依择优取向程度和与层厚相比的晶粒尺寸，这样，可能存在介于随机多晶体和单晶体间各种各样的结构和性能。如果嵌镶层用作为连续沉积外延晶体层的基底，那么，对大多数用途而言，多层体的行为好像单晶。因此，可能有如下类型的多层体：非晶/非晶，多晶/多晶，非晶/多晶，单晶/单晶（包括嵌镶晶体/嵌镶晶体），以及非晶/嵌镶晶体。其它的组合不可能出现。在单晶/单晶多层体中，可望在层间有一种外延生长关系，从而确定了连续生长层间的取向关系，并保证所有同类层取向完全相同。相反，在非晶/嵌镶晶多层体中，嵌镶层间不指望有任何取向关系（除了垂直于基底的共

同方向）。

·p.333·

### 8.2.2 成分调制

将要描述和分析的最简单的多层体结构由单一结构经成分调制组成。在这种类型的几乎所有的情况中，混合可能导致该起始结构的均匀单相。成分调制的非晶合金并不表现出与多层体周期长度和晶体学间距间的关系有联系的特殊效应。当单晶体（单晶膜，或嵌镶膜中的一个晶粒）发生成分调制时，会引起这种效应。每层沿相同的取向具有相同结构的这种多层体可严格地称之为超点阵。半导体多层体大多是这种类型，且常常近似于每层由晶体学周期的整数组成的特殊情况。两种材料具有相同晶体结构的多晶/多晶多层体也可以认为是成分调制，尽管晶粒的取向和连续层中取向之间的关系不可能很确定。

### 8.2.3 双相多层体

虽然成分调制的多层体可以看作为单相，但显然有双相多层体的例子。在双相多层体中，两种材料具有不同的结构，不可能进行简单的均匀化。如果双相多层体进行退火时，一种材料可以溶于另一种材料，或者与其反应形成第三相。或者反过来，这两种材料相互接触时或许是稳定的，在这种情况下，唯一可能出现的退火效应是层结构的粗化。这两种材料虽然结构不同，但可以具有取向关系。由此产生的多层体（单晶/单晶，或嵌镶晶/嵌镶晶）已被称之为层状超薄共格结构（LUCS）（Schuller，1980）。就像在超点阵中那样，其中可能存在一种完全的外延生长关系，或者，只有垂直于基底的晶体学方向可以确定。多层体中的有序度问题已由 McWhan（1985）作了讨论。

### 8.2.4 界面结构

·p.334·

无论什么类型的多层体中，界面的性质是极其重要的。即使严格限定平均周期长度，但可能存在局部变化，也就是说，界面或许是粗糙的。尽管改变生产工艺参数能够控制粗糙度，但要保持其到很低值并不简单。为使基底上获得光滑的薄膜，薄膜材料必须润湿基底，否则，如果不润湿，沉积层中的原子迁移率必定不足以使原子发生团聚。但（至少对宏观薄膜厚度）如果一种材料“A”润湿另一种材料“B”，而 B 不润湿 A，这样，沉积高质量的多层体至少部分依赖于降低迁移率。为保证降低迁移率而简单地降低基底温度是不可取的，因为在两种材料中（除非它们两者都是非晶）要获得要求的结构，必须有足够的迁移率。因为原子迁移率的温标用该材料的熔点 $T_m$ 归一化，则对于两种材料的熔点相差很大的多层体，很可能引起一些问题。如果假定 A 润湿 B（因而 B 不润湿 A），那么，若 $T_m$（A）$<T_m$（B）时，仍然能获得良好的多层体。可是，若 $T_m$（A）$>T_m$（B）时，基底温度低得足以抑制 B 原子团聚成岛状，这个温度可能太低以致不能成功地沉积单晶 A 。就像在 8.4.5.2 节中所讨论的那样，一种可能的解决办法将是逐层改变基底温度。

界面扩散和界面粗糙度不同，尚在实验上用许多技术难以区分。这归因于在沉积过

程或沉积后的互扩散。因为扩散相应于形成中间成分的材料，粗糙度本身并不如此，所以，扩散可能对多层体性能产生显著的影响。

当多层体中的两种材料是单晶时，界面结构很重要。这里所讨论的也适用于嵌镶多层体中单一层状晶粒。当两种材料是相同的相时（即在成分调制的单晶中），界面多半是完全共格，或部分共格（图 8-1）。在前一情况下，界面没有位错，点阵匹配通过层片中一种材料的压应变和另一种材料的拉应变呈互补的平均应变来实现。泊松比效应导致

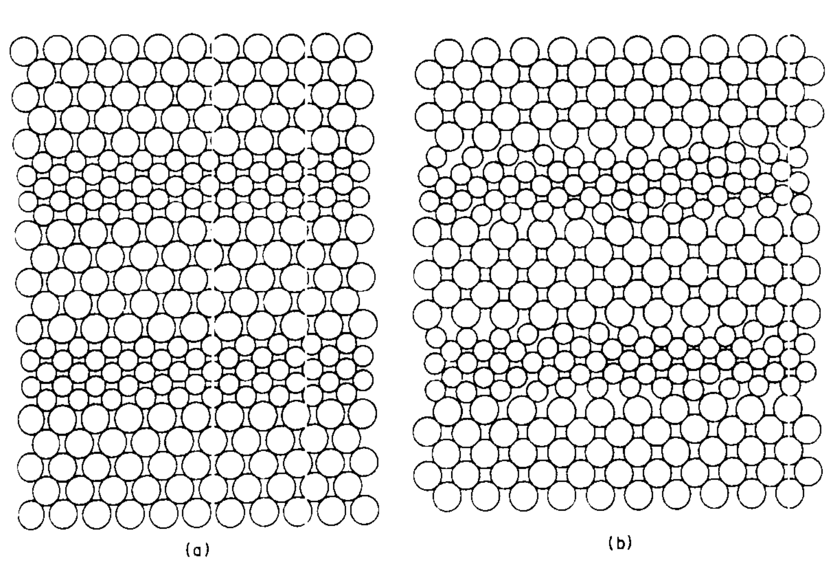



图 8-1 (a) 共格和 (b) 部分共格层状结构示意图。在共格结构中，垂直于基底的原子面间距恒定，交替的层片处于拉伸和压缩状态。在部分共格结构中，应变通过引入错配位错而消除（McWhan，1985）

沿垂直于基底方向点阵参数差异的增大。该应变相当大，能显著地改变多层体材料性能。当界面通过界面位错成部分共格时，在界面位错周围存在局部应变，但层片中的平均应变为 0。多层体性能在共格和部分共格情形间有显著的差异。例如，在一成分调制合金中，由于平均层应变提供的极高驱动力，退火时产生的扩散混合在共格多层体中要快得多（图 8-2）（Philofsky 和 Hilliard，1969）。共格程度多半受控于应变能最小化原则或位错形核和运动所必须的临界应变，其详细内容见第 7 章。对薄层而言，共格总是优先的；在层厚度或周期长度大于某一临界值的多层体中，存在部分共格。

·p.335·

多层体中具有相同结构的两种材料的一个特殊情况是什么时候其中一种材料采取非平衡结构以匹配另一种。这种伪晶形构（pseudomorphism）之所以出现是因为当界面尽可能具有匹配结构（和相似的点阵参数）而能成为共格或部分共格时，多层体的自由能下降。这种非平衡结构可能是一种已知的亚稳相。例如，在 Nb/Zr 多层体中，和 b.c.c.Nb 接触可使 Zr 的 b.c.c. 高温同素异构体稳定（Lowe 和 Geballe，1984）。但在另一些情况下，非平衡相非常奇异：在 Mo/Ge 多层体中，Ge 采取 b.c.c. 结构以匹配 Mo（Wilson 和 Bienenstock，1988）。

多层体中的界面可以是有序或无序的（Clemens 和 Gay，1987）。有序界面的一个范例为晶体结构相同，点阵错配小的两层间的完全共格界面。但是，当具有不同晶体结构的材料，如（b.c.c. Nb 和 c.c.p. Cu）间发生外延生长时，也可能存在有序界面。当界

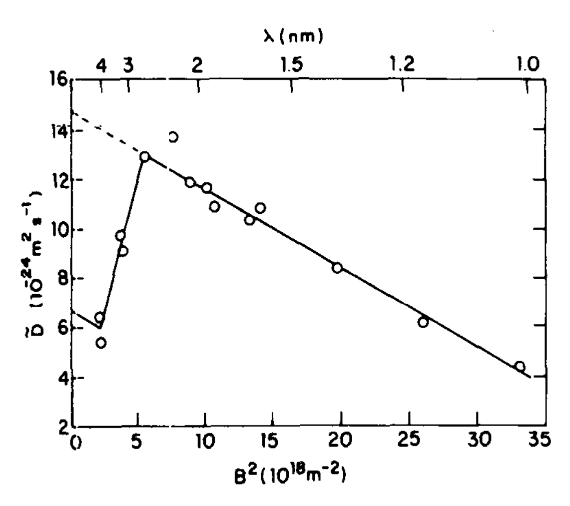



图 8-2　成分调制 Cu/Pd 嵌镶多层体中，389℃下的有效互扩散系数 $\tilde{D}$ 随周期长度 $\lambda$ 的变化。参数 $B$ 定义为：$B=(2/d^2)[1-\cos(2\pi d/\lambda)]$，式中，$d$ 为平行于基底的原子面的面间距（本例为（111）面）。$\lambda<2.8$nm，层片完全共格（$\tilde{D}$ 增大）；$\lambda>3.8$nm，层片非共格（Philofsky 和 Hilliard，1969）

面有序化时，层厚的波动必定是晶面间距的倍数，在多层体的整个厚度内产生长程共格。这种共格易于用 X 射线衍射探测到（见 8.5.2 节），表现出大角度超点阵衍射线。界面无序化时，层厚连续分布，丧失长程共格，大角度超点阵衍射线消失（虽然小角度超晶格衍射线仍然存在）。具有大结构错配的材料很可能是无序化界面。

·p.336·

多层体中的界面结构将决定其能量。多数情况下，界面能是该能量的主要分量，多层体的自由能超过平均成分相同的平衡态的自由能。也可能界面会具有界面应力，也就是说，在没有基底影响的情况下，有效拉应力能够保持多层体在双轴平面压缩状态（Cammarata 和 Sieradski，1989）。

### 8.2.5　多层体结构的稳定性

虽然在自然系统中能够见到处于平衡态的多层结构（例如，二硫族化物），但大多数人造金属多层体具有远远超过平衡态的自由能，并且，若有足够的原子迁移率，易于发生某些形式的相变。界面自由能、应变能及相对混合成分的额外化学能成为该过高自由能的原因。如果要利用多层体的特殊性能，显然，稳定性是重要的。

多层体中最简单的结构变化类型是发生在界面的扩散混合。增加界面扩散并降低成分调制振幅会影响许多性能。周期长度可能也发生改变。

各个层片材料可能发生结构变化。非晶层可以晶化。受与相邻层的相互作用，很可能是由于互扩散（Sevenhans 等，1988），晶化温度或许提高或降低。多晶层或嵌镶层会发生晶粒长大。移动的晶界成为快速扩散的通道，当扫过多层体时，成分调制遭到破坏。从而，为了维持成分调制，必须具有大的晶粒尺寸，或者非晶相（Greer 和 Spaepen，1985）。多层体中的材料熔点能够显著下降，例如就像对 Pb/Ge 多层体中仅仅几纳米厚的 Pb 层所观察到的那样（Willens 等，1982）。这种效应可以归之于界面能和化学混合。

另一类结构变化是多层体材料间发生反应形成一种或多种新相。如果多层体由具有

特别大的负混合热焓的元素组成，反应开始时释放热量足以使反应爆炸式地进行。该现象已在过渡金属/非晶态硅多层体中观察到（Clevenger 等，1988）。多层体中反应形成的相本身可能是亚稳的。

即使多层体的两种材料相互接触时是稳定的，但多层体构形不可能是稳定的。当退火时，希望会发生粗化，粗化过程中界面密度降低。这种粗化过程可能采取在层状共晶中观察到的方式（Graham 和 Kraft，1966），但在人造多层体中一直没有得到研究。

·p.337·

虽然对应用来说稳定性是必不可少的，但多层体中可能出现的结构变化具有相当大的学术意义。多层体可特别用于研究界面反应和互扩散。到目前为止，大部分定量研究工作是有关互扩散问题（第 5 卷，第 2 章，2.2.2.3 节）。这主要是通过在退火过程中测量 X 射线卫星峰强度来实现。该技术之所以有用是因为能够测量到低至 ~ $10^{-27}m^2 \cdot s^{-1}$ 的互扩散系数。可能是由于短的扩散长度，这种敏感度至少比基于成分剖面分析的技术好 1000 倍（Greer 和 Spaepen，1985），并且可以在低温下在亚稳材料和非弛豫结构中进行测量。确定互扩散系数 $\tilde{D}$ 的一个潜在困难是 $\tilde{D}$ 依赖于该多层体的周期长度，在沉积的多层体中可获得的非常高的浓度梯度下这种影响变得明显。但是，$\tilde{D}$ 值的这种依赖关系是有用的，因为它和该系统的混合热力学有关。应变效应主要由于共格引起，也可能对 $\tilde{D}$ 有显著的影响（图 8-2）。使用多层体已对金属和半导体（在每种情况下，要么是晶体，要么是非晶）中的互扩散系数作了研究，这已由 Greer 和 Spaepen（1985）进行了评论。

## 8.3 性 能

### 8.3.1 特性起源

人造多层体中微小的周期长度能够引起特殊的性能，精确控制层厚能够大范围调整性能。这些特殊性能或许是常规性能的改善，或许是多层体所独有的，在一些情况下对应用是有价值的，在另一些情况下，有价值的是它们提供了检验性能起源理论的机会。半导体/半导体超点阵的性能已经被广泛地研究。虽然金属多层体的应用没有像半导体那样开发，但已经引起了浓厚的兴趣，其物理性能在本丛书的其它地方讨论（第 3 卷，第 6 章）。在本章中，为了评价获得理想性能的加工要求，重点关心的是多层体的特性起源。

大多数物理性能理论包括至少一种特征长度。当多层体的周期长度变得和那个特征长度相当时，会产生层状化效应。特征长度的例子有：测量反射率时所用的入射辐射的反射波长；测量电阻率时所用的电子平均自由程和 de Broglie 波长以及其它的正态传输性能；磁学的交换作用长度；超导性的穿透深度和相关长度。对多层体结构，特别是对界面的完整性设定完全不同的要求时，这些特征长度在约 5nm 到 1$\mu$m 间变化。多层体特有性能的可能起源详细如下［根据 Schuller（1988）进行的分类］：

——由某一类层片的有限厚度引起的薄膜效应；

——相邻层间相互作用产生的界面效应；

——通过介入层发生作用的同类层间的耦合效应；

——整个多层体的周期性导致的周期性效应。

下面不打算进行广泛评论，只举一些金属多层体性能的例子，在可能的地方，列出已发表的评论供参考。

·p.338·

### 8.3.2 X射线和中子反射率

X射线反射为金属多层体的大部分早期研究提供了动力。其目的是使用已知周期长度的多层体来标定X射线波长，后来用来研制有用的单色器。首次成功的工作由Deubner（1930）所做。后来，Dumond和Youtz（1940）的工作对此进行了更为详细的分析。他们通过在蒸发多晶Cu沉积层中调制Au含量制备的多层体的周期长度约10nm。一阶布拉格反射可归因于这种调制，但是，控制周期长度并不足以用于标定。观察到的一个重要现象是室温下多层体中由于互扩散引起的反射衰变。

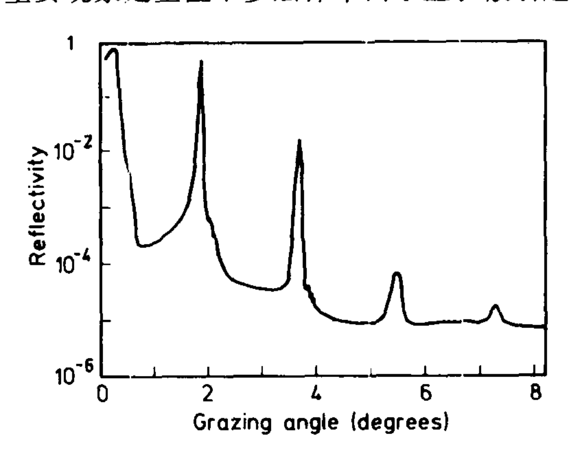



图8-3 商业上可买到的作为X射线反射镜的W/Si多层体（200层，周期长度2.44nm）上掠射入射下测得的X射线（$\lambda = 0.154$nm）反射率（Spiller，1985）

目前，金属多层体相当广泛地应用（且商业上可买到）作为X射线（特别是波长$\lambda = 5$nm的软X射线）的光学元件。它们扩大了用于光谱仪的普通长周期晶体的能力。图8-3表明了这类多层体典型的反射率。此外，用于可见光多层体设计的原理现在能够延用到较低波长。这样的话，就能够生产出法向入射下（对一个波长范围）反射率可控的元件。该领域的工作已由Spiller等（1980）进行了评述。为了获得良好的反射性，层片必须在散射能力上有大的差异，对X射线而言，低电子密度和高电子密度的材料必须兼有。在高电子密度层中有强烈的X射线吸收（比较起来，反射可见光的多层体中的吸收不十分大）。“准周期”多层体的周期长度为常数，但高电子密度材料的份数随着距顶表面的距离的增大而增加，在有吸收的情况下，它比正常周期结构的多层体有更高的反射率。用周期长度也随深度略有改变的非周期性结构既在反射波长范围又在积分强度方面还可获得更好的性能。

·p.339·

已被使用的低电子密度材料包括C，B，$B_4C$和Si，每种材料都是非晶态的。一种广泛使用的高电子密度材料是W（W是多晶体或在具有足够杂质含量时为非晶体）。界面的光滑性非常重要，而且，当结构为非晶态时似乎最易于获得（Spiller等，1980）。不过，W的吸收性非常强，用能够较深地穿透多层体从而可具有更好的光谱分辨率的轻元素例如Ni可以获得更好的结果。应用上重要的是要知道X射线反射镜结构不仅对热退火而且对强辐照（例如同步辐射源的单色器所受到的强辐照）的稳定性（Kortright等，1991）。当发生互扩散时，可望反射率会降低，界面扩散更严重时高阶布拉格反射

强度受到的影响特别大。这些效应在 W/Si 多层体中周期长度下降的地方也被发现。然而，在 W/C 多层体中，所有这些效应与此相反。这是个令人惊奇的结果，可以归因于界面处形成的化合物。稳定性是设计 X 射线多层体为非晶态的另一个原因，在细小的多晶体中可能出现的快速互扩散将是难对付的。Kortright 等人的工作（1991）已经表明，预先热退火能够稳定多层体结构，防止在辐照下进一步变化。

近来，已有人研究把周期性多层体用作为大型结构中的元件以获得更高的波长分散效率。随着在两种多层体间沉积一隔离层，形成 Fabry-Perot 标准规（Barbee，1985），而且还应用了横向刻蚀图形技术（Barbee，1988）。Bionta 等（1988）在另一种应用中，把 Al/Ta 多层体的横截切片作为把 X 射线点状光源聚焦为线状光源的线性波带片。

多层体对中子（$\lambda = 0.05$ 到 5nm）的反射也是令人关心的。一些用途是作为单色器和在一系列角度范围内随反射率起偏振作用的“超反射镜”。在后一情况下，使用非周期性结构，把铁磁材料和非磁材料结合起来（例如，Fe/Ge 和 Fe/W）（Majkrzak，1989）。

### 8.3.3 正态电子传输

多层体中非超导电子传输理论得到了很大的发展，并且，已预测到了许多奇异效应。虽然对半导体“超点阵”实验上验证了这些效应，而且，某些效应现已在工业装置中得到利用，但是，对于金属多层体，可以说理论已领先于实验。金属多层体中要观察到一些奇异的传输效应所要求的条件特别严格，生产质量足够好的材料是多层体沉积中的主要挑战之一。这些效应在金属多层体中比在半导体多层体中更难观察到的原因有两个。半导体多层体（典型地通过 MBE 沉积，见 8.4.3.2 节）中的界面质量似乎比金属多层体的更高，常常很接近于超点阵中的理想情况。不出所料，由于金属中容易扩散使生产的金属多层体的界面稍有点不明锐（界面处是两个混合单层，而不是一个单层）。可是，更重要的是金属的一些特征长度显著地小于半导体的。其中的一个范例为 de Broglie 波长。当薄膜厚度接近 de Broglie 波长时，量子尺寸效应改变传输性能。在半导体中，de Broglie 波长可能是 5 到 10nm，在周期长度与此相差不大的多层体中能够易于观察到量子尺寸效应。相反，金属中 de Broglie 波长使量子尺寸效应仅仅对单原子层能够观察到。半导体超点阵领域的工作已由 Esaki（1985）作了评述。Jin 和 Ketterson（1989）分析了金属多层体电子传输性能的可能起源，同时，也对实验结果提出了评论。

·p.340·

对金属多层体主要观察到的是界面电子散射所引起的电阻率的增加。电阻率有一分量与周期长度成反比，对强散射材料，增大到 ~ $150\mu\Omega \cdot cm$ 的通常极限。当电阻率增大时，其温度系数变得正减少，并在电阻率的上限附近其值变负（图 8-4）。具有趋零电阻温度系数的多层体能够用作为温度无关的薄膜电阻。多层体中可以预

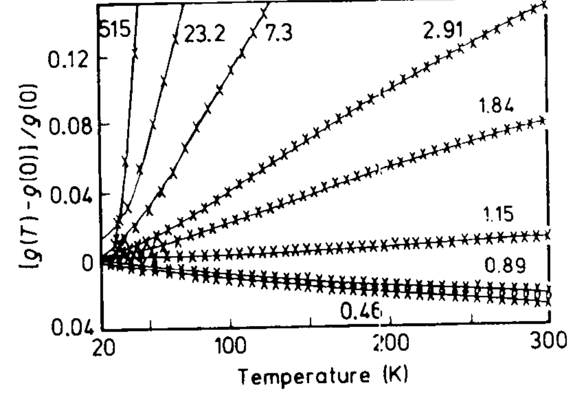



图 8-4 一系列 Nb/Cu 多层体的归一化电阻率和温度的关系。每种情况下的层厚（nm）标于曲线上（Werner 等，1982）

料到的电阻率的各向异性尚未观察到，因为在低电阻率材料中难以进行贯穿厚度测量。对半导体超点阵沿贯穿厚度方向预测的负的微分电导率已得到证实（Esaki，1985），但对金属尚没有得到验证。甚至当周期长度相当大（即当周期长度超过电子平均自由程）时，在金属多层体中应该出现的其它一些效应为整数量子 Hall 效应和电子跳跃电导。这些效应也还未观察到，大概是没能获得所要求的原子尺度上的光滑界面之故。

当薄膜厚度与电子平均自由程相当时，按照经典的尺寸效应，电阻率升高。这已证明在解释有关金属多层体的一些结果方面是有用的。另一方面，正如上面所讨论的，在低的层厚度值下将出现的量子尺寸效应在金属中不可能观察到。当电子平均自由程变得非常短，和原子直径差不多时，能引起局域化和相互作用效应。金属多层体对这些二维传导效应提供了有益的探索［如 Jin 和 Ketterson（1989）的评论］（参见第 3 卷，第 6 章）。

金属多层体的许多奇异传输性能尚待实验证明。困难将是要求生产的多层体特别具有较高质量的界面，表现出较好的共格性、光滑性和明锐性。但是，即使有了较好的材料，也必须怀疑是否这种技术上的潜力能有半导体超点阵那样大。

### 8.3.4 超导性

·p.341·

形成鲜明对比，无须严格要求多层体的质量就能够容易观察到金属多层体的奇异超导行为。其特征长度为沿（垂直于层片的）贯穿厚度方向的超导（Ginzburg-Landau）相关长度，且常常在 5 到 100nm 的范围内。周期长度在这种尺度上的多层体易于加工，而且，超导性能将常常对界面质量相当不敏感。

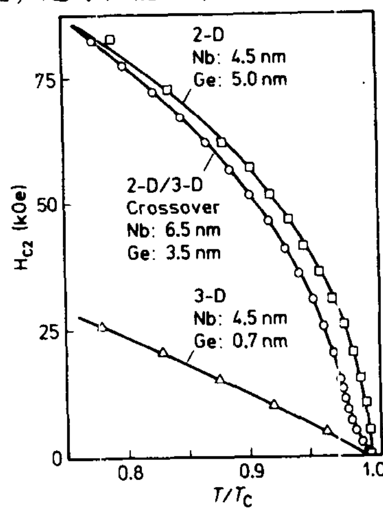



图 8-5 Nb/Ge 多层体的（平行于层片测量的）上临界磁场强度 $H_{c2}$ 与对比温度的关系（$T_c$ 是超导转变温度）。每一情况都标明了 Nb 和 Ge 层的厚度。随着 Ge 层厚度的增加，存在从各向异性的三维行为向二维行为的转变点。实线是根据 Josephson 耦合理论计算的［Ruggiero 等，1980］

已研究了两类超导多层体，其一为由超导体和正常金属，另一为由超导体和绝缘体构成。自然界中存在层状超导体：二硫族化物、层状石墨及高转变温度氧化铜基陶瓷。人造超导体/非超导体多层体与这些相比是令人感兴趣的。这一材料中薄的超导层表现出临近效应，即层厚减小时临界温度降低。该效应在超导/非超导多层体中被观察到，并且，如果非超导隔离层材料的厚度增加时，这种多层体中的临界温度也降低。这种多层体取决于是否在超导体层间存在耦合能够表现出三维或二维传导行为。当非超导层的厚度超过相关长度时，耦合变得不重要（第 3 卷，第 4 章），而且，通过增加非超导层的厚度（图 8-5）或者就一个试样通过降低温度以减小相关长度能够观察到从三维到二维行为的“转变”。层状超导体中的上临界磁场是各向异

性的，也表现出明显的尺寸效应。平行临界磁场对周期长度的依赖性由涡旋点阵（vortex lattice）和多层体间的相互作用引起；这是一个归之于周期性效应的例子（8.3.1节）。金属多层体的超导性能已由 Ruggiero 和 Beasley（1985）及 Jin 和 Ketterson（1989）作了综合评述（参见第3卷，第6章）。

### 8.3.5 磁学性能

·p.342·

在所有的多层体性能中，磁学行为研究的最为广泛。现在，定量预测磁学性能的能带结构计算正在成为可能。并且，控制多层体沉积足以使该理论得到检验。磁旋间的相互交换作用是最令人感兴趣的。这种相互交换作用的衰减长度为 1nm 数量级，因此，虽然有一些困难，但能够为实验所达到。除了这种基本的学术意义外，其性能能够完全改变的磁学多层体有很大的技术潜力。除层片厚度和周期长度外，磁学性能可能受各层材料的结构（例如，Fe 可以是 b.c.c. 和铁磁性的，或者伪晶形 c.c.p. 和反铁磁性的），层片中的应力（磁致伸缩效应）以及界面性质的影响。由此可见，易于控制的重要性能有矫顽力和磁各向异性。

从技术上讲，目前最感兴趣的是 Co 和 Pt 或 Pd 的多晶多层体。它们可以代替用于磁-光记录的稀土-过渡族金属薄膜，其优点为氧化抗力较大，在能够进行高密度记录的较短入射波长下 Kerr 效应较大。对这些多层体必须仔细地选择沉积条件，因为典型的 Co 层厚度仅为 ~0.4nm，Pd 或 Pt 层厚度为 ~1nm。该膜厚度总计 $\leqslant 10$ 双层。对高密度记录，要求垂直磁各向异性（平行于膜面法线优先磁化），同时，也要求高的矫顽磁力和方形的磁滞回线。Carcia 等（1990）已分析了沉积方法对矫顽磁力的影响。他们指出，在沉积过程中，薄膜受可以促进界面混合的高能粒子的轰击。这种轰击对气相沉积[蒸发或分子束外延（MBE）]最弱，对磁控溅射适中，对离子束溅射最强（对这些技术的讨论可见 8.4.3 节）。他们也证明最大的矫顽磁力与最弱的轰击有关，在磁控溅射中，轰击程度能够通过改变溅射气体来控制。Carcia 等（1990）得出结论：因为诱发了较小的界面混合，弱轰击是有益的。后来，Highmore 等（1991）的工作确认了弱轰击的确能产生高的矫顽磁力（和方形的磁滞回线）（图 8-6），但他们的直接结构研究表明弱轰击下的界面没有（不比）强轰击下的光滑和明锐（8.5.4 节，图 8-19）。当进行弱轰击时，薄膜将更可能处于拉伸状态，生长成织构较少，不太致密，柱状晶显微组织发达，并且将具有不太光滑的表面，光学反射率较低。Highmore 等认为，应力在给出期望的矫顽磁力和磁各向异性方面起作用，柱状显微组织促进磁各向异

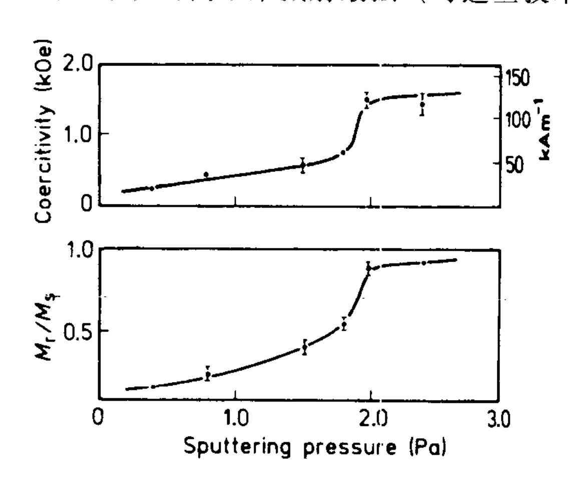



图 8-6 Co/Pd 多层体（0.3nmCo/1.2nmPd）矫顽磁力和磁化强度比 Mr/Ms 与溅射压力的关系。剩余磁化强度 Mr 与饱和磁化强度 Ms 之比表明磁滞回线的正方度。溅射压力控制生长薄膜轰击程度；较弱轰击下矫顽磁力和磁滞回线正方度较大（Highmore 等，1991）

性，并且，界面粗糙提高矫顽磁力。

·p.343·

Co/Pt 和 Co/Pd 多层体是铁磁性/非铁磁性组合的范例。这样的组合之所以也令人感兴趣是因为若相互间离得足够远而不表现出耦合，铁磁层就能表现出二维铁磁性，磁化强度与其特征温度间存有关系。这些层片由于在界面的磁性“死层”也可能表现出磁矩减小，例如，对 Mo 中的 Ni，该死层可能高达 4 个原子层面（Khan 等，1984）。当非磁性隔离层变薄时，在层片间出现耦合，同时，Curie 温度取决于隔离层的厚度。自旋间 RKKY（Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida）相互交换作用的振荡性明显地控制着性能。Cr 是反铁磁性的，但似乎在 Cr/Au 多层体中这种交换相互作用的距离增加，以致 Cr 中的自旋铁磁有序（Fu 等，1985）。铁磁性/非铁磁性多层体与均匀的薄膜相比表现出相当低的矫顽磁力，相反，铁磁性/反铁磁性组合有高的矫顽磁力。稀土铁磁体作为一种材料的多层体已被广泛地用于研究磁性相互作用。在 Gd 层厚度恒定的 Gd/Y 多层体中，Y 层厚度的变化能够引起层间的平行或反平行耦合（Majkrzak 等，1987）。在 Dy/Y 多层体中存在磁性层的相关螺旋耦合（Hong 等，1987）。在学术上也一直对多层体感兴趣，例如 Fe/V 多层体使得铁磁性和超导性的共存成为可能。有些磁性行为可以归因于多层体的周期性。例如，在 Ni/Mo 多层体中，磁量子（量子化的自旋波）频率对磁场的依赖关系可通过改变周期长度而改变。当磁性层间存在耦合时，其结果和预测的磁量子带的形成相一致。

多层体磁学性能的理论和实验方面的综合评述已由 Schuller（1988），Jin 和 Ketterson（1989）发表（该主题在第 3 卷第 6 章中也作了相当充分的讨论）。

### 8.3.6 力学性能

正如 Koehler（1970）的分析，不同刚度材料的任何多层体都将阻碍位错的运动。现已发现许多金属多层体的屈服应力提高（Cammarata 等，1990）。典型地，根据 Hall-Petch 关系，当周期长度减小时屈服应力增加，但当每种金属的层厚度变得小于位错产生的临界厚度（50nm 数量级）时达到饱和（Tsakalakos 和 Jankowski，1986）。屈服强度的提高或许具有重要的技术意义。Bickerdike 等（1985）业已证明，通过高速蒸发辗压工艺可以生产出 Al（20 到 1600nm 厚）和过渡金属（0.1 到 21nm 厚）的 1mm 厚的多层体。这种薄片材料表现出高强度和良好的高温稳定性。

·p.344·

与塑性行为相反，弹性性能通常不能靠控制显微组织改变很多。与此基本知识相违背，令人惊奇的是一些多层体薄膜双轴拉伸的弹性模量在小的周期长度下表现出很大的增加，可达 100%或更大。大部分研究一直集中于沿（111）取向外延的 c.c.p. 金属的嵌镶膜。这种模量的增加与成分调制振幅的平方成正比，且当用恒振幅归一化处理时，发现在 ~ 2nm 周期长度处出现超模量效应峰。图 8-7 引自 Tsakalakos 和 Hilliard（1983）的工作，表明在研究最多的 Cu/ Ni 系中的这种效应。增加的平面模量比对完全相同的成分的复合材料或均匀合金预期的要大得多。Clemens 和 Eesley（1988）证明即使对外延生长的 c.c.p./c.c.p. 金属组合（例如 Pt/Ni），可能沿垂直于薄膜方向有膨胀，在界面处集中。当周期长度减小时，这种界面膨胀作为平均膨胀变得明显，并且，与垂直于层

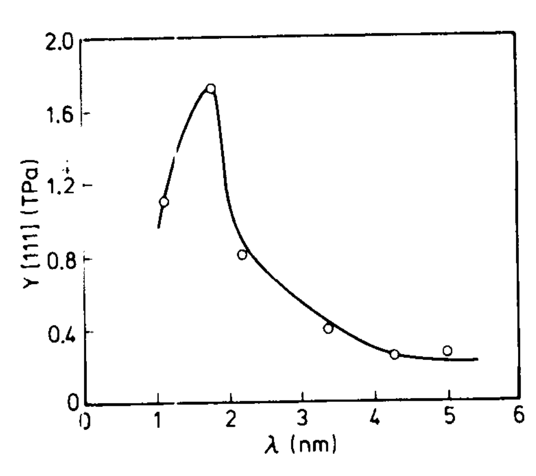



图 8-7 Cu/Ni (111) 取向外延的嵌镶多层体双轴平面弹性模量 $Y$ 和周期长度 $\lambda$ 的关系。多层体平均成分是等原子成分，Y 值被外推（假定模量的提高与振幅的平方成正比）到 ± 50at% 的成分振幅（Tsakalakos 和 Hilliard，1983）

片方向弹性模量的降低有关。在外延生长的 c.c.p. 和 b.c.c. 金属的多层体（如 Ni/Mo）中已发现平行于层片方向其模量降低，而且，也与界面膨胀有关。金属多层体的弹性性能已由 Tsakalakos 和 Jankowski（1986），Cammarata（1988）作了评述。

可以理解，大多兴趣集中于模量提高，但是，由于证据受到怀疑，超模量效应仍然是有争议的（Moreau 等，1990），因而，其起源尚待确立。基于电子效应或非线性弹性效应提出的起源存有异议（Cammarata，1988）。的确，近来的计算预测，共格多层体中，平面模量应该降低，而不是提高（Mei 和 Fernando，1991）。Cammarata 和 Sieradzki（1989）提出的模型能够解释平面模量的提高和垂向模量的降低。他们指出，多层体中的界面将施加一界面拉应力引起双轴压缩。看起来像是合理的，如果界面应力（单位面积界面自由能随应变的变化）和单位面积界面自由能具有相同的数量级，就能够定量地解释模量变化。关于该模型重要的一点是，对共格界面，界面自由能（估计可能是应力）是不重要的。这样，预测到（与试验一致）保持共格时对于低于某一临界值的周期长度，将不能发现超模量效应。对部分共格或非共格界面，在大于这一临界值的周期长度下，存在超模量效应。随着周期长度增加（降低界面密度），超模量效应衰减。虽然该模型尚待充分验证，但它确实说明了共格的重要性。

## 8.3.7 其它性能

·p.345·

如 8.2.5 节所述，金属多层体中的界面反应能产生亚稳相。特别有意义的是，近些年来，通过两种多晶金属的反应来生产亚稳非晶态合金（Johnson，1986，及第 9 卷，第 6 章，9.2.6 节）。典型地说，这些金属一种是前过渡金属（如 Zr），另一种是后过渡金属（如 Ni）。这类组合具有很大的负混合热，结果具有大的反应驱动力，似乎非晶化的产生是因为小原子（例如 Ni）穿越生长的非晶态相的快速扩散能使混合得以进行，而大原子（例如 Zr）的缓慢扩散抑制稳定的金属间化合物相的形核和生长。尽管沉积多层体中的这类固态非晶化在学术上是有意义的（Greer，1991），但是，技术上关心的是用机械压延多层体生产大块非晶态相的前景（Atzmon 等，1985）。

在如 Ni/Ti 的多层体系统中，非晶化和形成晶态金属间化合物间的竞争保持很好的平衡。Clemens（1987）对于在高的溅射压力下弱轰击生长膜沉积的多层体的研究已经证明：生长是按岛状机制进行（8.4.2.3 节），没有择优取向，界面无序，而且退火导致非晶化。然而，在较强轰击下沉积的多层体中，晶体层的质量较高，存在择优取向，且退火时不发生非晶化。这表明，沉积条件通过改变多层体的显微组织（具体地说是在界面和大角晶界处的无序度）能够改变相变行为。

尽管在上述性能讨论中考虑的几乎所有的多层体唯一地由金属组成，但显然可能有更为不同的材料组合。例如，金属/陶瓷多层体因其力学性能受到关注，目前正在开发沉积金属/陶瓷多层体的技术（Moustakas 等，1988）。全陶瓷多层体也已制造出来（Mckee 等，1988），而且可以提供与半导体和金属多层体的性能一样宽广的一系列新性能。例如在 CuCl/CuBr 多层体中发现一种新性能。每类层中的畸变改变其对称性，使材料成人造铁电性的，结果所得到的多层体成有效压电性的（Wong 等，1982）。

### 8.3.8 小结

从前些节的概述中可以看到设计多层体的性能有相当宽的范围，但是，特别是在某些情况下，多层体结构必须非常严格地控制。可能影响其性能的多层体特征包括：层厚度及其分布（要么周期性结构要么非周期性结构或许是理想的）；界面光滑性和明锐度；界面结构，包括共格性；组成材料的晶体结构和晶体学取向（或非晶性）；晶体层中的晶粒尺寸；以及层片中的应力。虽然沉积控制技术的发展能使许多预测的多层体性能得以实现，但尚还有改进的余地。例如，如果金属多层体能够细化到原子尺度上明锐交替的单层的程度，应该能够观察到额外的电子传输现象。下面描述多层体加工的现状，同时，对改进的可能性加以评价。

·p.346·

## 8.4 制　　备

### 8.4.1 引言

与沉积半导体多层体相比，沉积金属多层体是个不成熟的领域。总的说来，已发表的有关半导体多层体的论文较金属多层体有十倍之多，自然，该工作已成为对金属多层体有很多了解的基础。然而，在许多方面，金属多层体一般不同于半导体多层体。主要差异是几乎所有的有关半导体多层体的工作是针对单晶材料进行的，而各种结晶度的金属多层体都是很重要的，并都已进行了研究（见 8.2.1 节）。在考虑多层体沉积过程中的生长模式时，根据被沉积的材料和其生长的基底可以想象不同的迁移特性和动力学。值得注意的是迄今所生产的最理想的多层体或是点阵匹配的单晶或是完全非晶。这是因为这些结构的沉积表面比表面迁移率不可避免地不均匀的多晶材料表面更均匀。鉴于对金属多层体重要的种种结构，从考虑一般的薄膜生长过程开始讨论多层体制备（8.4.2 节），继之来描述各种制备方法（8.4.3 节）和对多层体沉积特别重要的工艺控制方法（8.4.4 节）。最后，在 8.4.5 节中，讨论沉积方法的选择以及目前在多层体生长方面存

在的问题和制备更理想的多层体的前景。

## 8.4.2 薄膜生长过程

### 8.4.2.1 一般原理

最重要的多层体制备方法是过饱和气相生长法。沉积原子来自气相，在表面（或是基底或是生长的薄膜）凝聚，并聚集形成沉积层。重要的是要强调这种生长过程在远离平衡态下进行，并主要受控于动力学。产生的相与结构本身常常远离平衡。虽然所有的材料加工都表现出偏离平衡，但对固相结构从气相生长来说，这种偏离最大，物理气相沉积的非平衡性质使薄膜结构强烈地依赖于沉积条件。

·p.347·

在生长过程中有几个基本的阶段出现（Venables 等，1984）：从吸附原子形核，核的粗化及由于粗化引起的连续生长形成三维显微组织。这三个阶段分别受沉积温度（通常写为类比温度 $T/T_m$，其中 $T_m$ 是材料的熔化温度）、沉积环境的纯度和清洁度以及最后落在生长表面的能量通量的影响。薄膜中显微组织演变的完整描述还在不断地改进，并且因为即使微量的杂质含量就能够影响形成的结构而使该领域的大部分工作缺乏重现性。沉积过程中原子的到达是统计性的，常常呈各种角度，且沉积膜的粗糙度取决于表面迁移的程度。薄膜的表面形态具有许多累积过程产生的分形结构的特征。Messier 和 Yehoda（1985）已经使用了尺寸缓慢变化的分形思想来描述粗糙度的演变，虽然用分形几何的完整描述还未得到证明。光滑的平面膜（和多层体）只有在相对特定的条件下例如外延叠层生长，或轰击下生长制得。生长过程所讨论的中心是表面迁移率，将在下面进行阐述。

### 8.4.2.2 表面迁移率

当一个原子到达生长的表面时，其迁移率主要由它可能产生的各种运动的激活能决定。文献常常给出各种表面扩散值（Rhead，1989），这部分地反映了制备非常洁净表面的困难，但也部分是因为有许多不同类型的表面迁移率可以测量。一些最明确的表面迁移是指原子或沿着或垂直于 b.c.c. 结构的（211）膜面通道的运动（Wang 和 Ehrlich，1988）。另一方面，从传统刻槽实验中已收集了大量的表面扩散数据。刻槽实验中，原子不仅要穿越平台，而且然后还必须跳过突壁（ledges）或晶粒边界。

不管表面迁移的机制是什么，它常常用扩散系数 $D = D_0\exp(-Q/k_BT)$ 来表征，式中，激活能 $Q = nk_BT_m$，$n$ 约为 3—6，$k_B$ 是玻尔兹曼常量，$T_m$ 是该固体的熔化温度。指数前项系数 $D_0$ 常取为 $a^2v/4$。式中，$a$ 是点阵参数，$v$ 是晶格振动频率。取典型的 $v$ 值为 $10^{13}$—$10^{14}$Hz，则给出 $D_0 = 10^{-7}m^2\cdot s^{-1}$（Wang 和 Ehrlich，1988）。可以区分表面自扩散（A 原子向 A 原子的扩散）和新层在开始沉积时的表面扩散（B 原子向 A 原子的扩散）。有效扩散长度由沉积层的结构，温度，沉积速率以及杂质含量决定。由于 $D$ 值与温度呈指数依赖关系，则温度的作用特别重要。对非理想表面，不同影响因素对表面扩散过程的作用（包括表面空位形成和扭折位置）还了解不足。除了表面迁移率的温度因素外，还有伴随高能粒子到达生长膜表面产生的其它因素。一般说来，原子接近表面的

动能由于它最终附着于生长面时的结合能将增加。简单溅射和离子束溅射（8.4.3.3节）两种方法中，溅射到达的原子能量在产生附加迁移率方面起重要作用，可以几种方式改变。在蒸发工艺中，有许多例子使用离子束来增强对生长膜的轰击，并进而促进表面迁移。

·p.348·

就关于台阶式生长的表面扩散长度的重要性可以举一个简单的例子。取 $Q \approx 3k_B T_m$，$D_0 \approx 10^{-7}m^2 \cdot s^{-1}$，则在 $0.2T_m$ 下表面扩散系数 $D$ 为 $\sim 3 \times 10^{-14}m^2 \cdot s^{-1}$。扩散长度由 $(4Dt)^{1/2}$ 给出，式中，$t$ 是一个单层生长的时间，从而也是自由表面的平均寿命。取典型值 $t = 1s$，则扩散长度为 ~350nm。我们可以得出结论，只有当台阶的分开距离小于该长度时才能使 $0.2T_m$ 下的台阶式生长以允许速率进行。当然，对多晶材料，或者差真空条件下生长的材料，如在8.4.4.5节所讨论的那样，达到的扩散长度会大大降低。

### 8.4.2.3 显微组织与形态的演变

在 Movchan 和 Demchishin（1969）的著作中阐述了理解薄膜显微组织和形态演变的基础，Thornton（1977）把他们对蒸发膜的一般形态描述引伸到溅射膜（图8-8）。在这些早期的工作中，按 $T/T_m$ 分别为 0—0.3，0.3—0.5 和 >0.5 的温度范围定义了Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ三个区域，Thornton 在其溅射实验中在Ⅰ和Ⅱ区间发现并引入了一个过渡区。这些模型主要反映了原子迁移率的作用：随着迁移率增加，显微组织形态从Ⅰ区非常疏松的低密度柱状结构转变到Ⅱ区很致密的柱状结构，并最后在Ⅲ区形成等轴结构。虽然各区域的概念是正确的，但是，从一种形态到另一种形态过渡的确切温度或许受现今在更清洁沉积系统中见到的更高的表面迁移率的影响。近来，Messier 和 Yehoda（1985）对这些薄膜形态模型已作了改进。

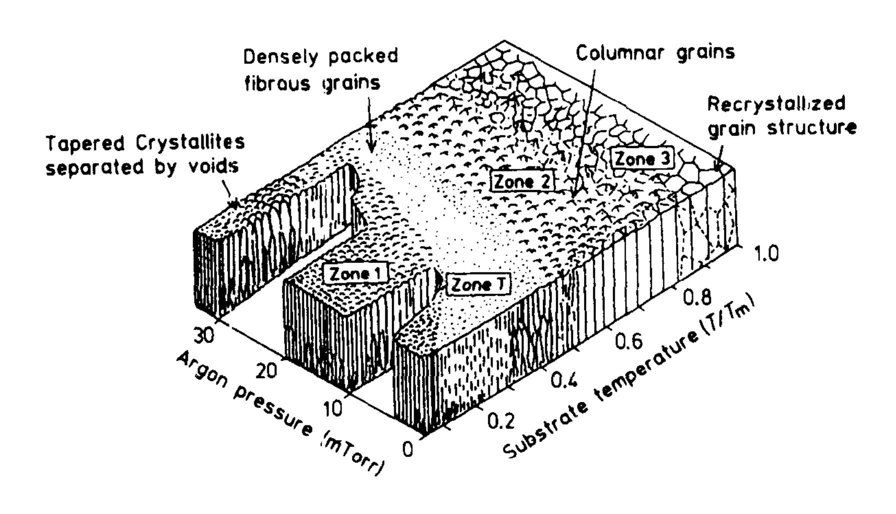



图8-8 磁控溅射中金属薄膜的显微组织与基底温度和工作气体压力的关系示意图（Thornton，1977）

在越清洁的系统中，沉积膜常常越粗糙。的确，表面光滑度是个例外而不是准则。为了在很大的横向距离范围上生产光滑多层体必须要采取特殊措施。该沉积膜必须生长成单晶，或者至少为高度织构的（嵌镶结构），或者如果薄膜是非晶态或多晶体，那么，

当在沉积过程中以某种方式轰击沉积表面时可获得最佳结果。

·p.349·

在生长的单晶多层体和其它类型的多层体间似乎存在着差异。在单晶表面，迁移率是严格的温度函数。可是，在所有其它系统中，表面缺陷状态的密度更可能控制着迁移率。那么，有效扩散长度与形核位置的原始分布和薄膜长厚时生长成的结构有关，而不是与极理想的表面扩散过程有关。通常轰击可以提高有效扩散长度。尽管非晶表面的扩散尚未得到研究，但所观察到的生长形态的类似性表明其表面迁移率与微晶表面的迁移率并没有很大的不同。显然，优化单晶膜和其它类型薄膜的沉积条件存在各种问题。

在给定基底上单晶膜通过各种过程来生长。这些过程分为三类（示于图 8-9）Volmer-Weber（岛状生长，犹如液滴在非润湿表面），Frank-van der Merwe（叠层生长）以及 Stranski-Krastanov（在薄层上岛状生长）。这些不同的过程在第 7 章都做了详细描述，对全面描述感兴趣的读者请参考该章。

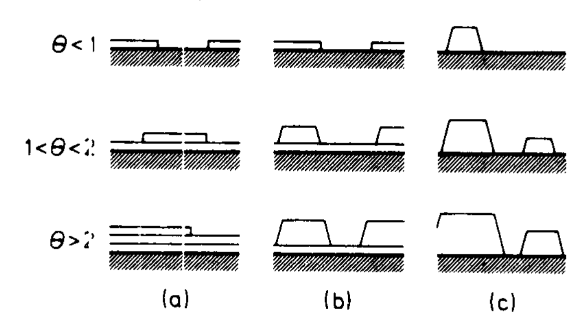



图 8-9　以递增的单层覆盖度示意表示的晶体从气相生长的三种模式：(a) 叠层，或 Frank-van der Merwe 晶体生长模式；(b) 层状加岛状，或 Stranski-Krastanov 晶体生长模式；(c) 岛状，或 Volmer-Weber 晶体生长模式（Venables 等，1984）

8.4.2.4　内应力

薄膜的一个一般特点是它们具有内应力。室温下沉积的薄膜中的内应力是由于生长过程的非平衡性质引起的。对在热基底上生长的薄膜，可能会附加有基底和薄膜的不均匀热收缩引起的应力。该沉积应力归因于两个因素：退火消除生长过程中与有限的原子迁移有关的缺陷导致拉应力；高能粒子的轰击引起“原子喷射”效应和压应力。溅射中改变气体压力能够控制轰击强度，并能够获得一定程度的补偿，降低残留应力。然而，在蒸发中，薄膜一般将处于拉伸状态，除非引入额外轰击（例如离子束轰击）。为了防止薄膜从其基底剥落，重要的是应力要低。当薄膜中单位面积的储存能等于薄膜和基底界面单位面积界面结合能时将会如此。随着增加总的薄膜厚度，附着力下降的可能性增加，并且随着界面的污染程度增加也是如此。对于 $<0.3\mu m$ 厚的薄膜，几乎没有由应力引起的问题，但当薄膜厚度 $>1\mu m$ 时，可能存在严重的问题，除非谨慎地减小应力或改善界面结合（例如，通过预先表面清洁，通常用离子束）。如果薄膜将要从基底上被分离以在实验中无支撑地使用（例如，拉伸试验，或透射电子显微术检测），降低应力也是很重要的，因为存在应力梯度，如果不当心降低应力，自由状态的薄膜将会卷曲。可惜，引起最小总应力的沉积条件不可能产生最好的平滑性和界面明锐性。

·p.350·

### 8.4.3 沉积工艺

#### 8.4.3.1 一般原理

在过去30年中，已经发展了能够进行精密多层体加工的许多技术，特别是在过去不多的几年里，在工艺上有了相当大的发展。这些技术概括在下列各节，并将强调相对的优缺点。制备金属多层体的一切重要的技术都基于物理气相沉积，它们包括：蒸发，分子束外延（MBE——使用Knudsen槽在超真空环境中蒸发）和溅射。溅射可以使用在0.1—1Pa适度高压力下操作的许多不同类型的溅射源（射频或直流溅射源，平面或圆柱面磁控溅射源，三极或二极溅射源），或可以是离子束溅射，在离子束溅射过程中，独立产生的离子束轰击靶材，必须在比普通溅射低得多的压力下操作，典型压力仅为$10^{-2}$—$10^{-3}$Pa。化学气相沉积（CVD）技术包括光子辅助CVD和金属-有机物CVD（MOCVD），广泛地用于半导体多层体的沉积。但对金属而言，其用途并不广泛，部分是因为化学先驱体还不易如此容易获得。原则上，只要先驱体能够制备，并能在足够低的温度下分解，它们同样地能够用于金属多层体。在该技术的评论中包括了诸如电解沉积和机械压延技术，尽管这些技术不能进行精密的气相沉积，但它们却具有低成本高生产率的前景。

#### 8.4.3.2 蒸发

按常规，蒸发是用一个敞开的液态或固态蒸发源在真空中用电阻或电子束加热。在MBE中，蒸发源是Knudsen槽，在Knudsen槽中，蒸发源在一个小密封罩中电阻加热，从一小孔产生一束原子。对任何形式的蒸发，当蒸发速率对蒸发源温度的微小变化敏感时，必须监测蒸发速率。蒸发源上的蒸气压力随exp（$Q/k_BT$）变化，其中蒸发能$Q$典型地为$25k_BT_m$（$T_m$，熔化温度）。由此可见，在$1.1T_m$下0.1%的温度变化引起2.2%的速率变化。为了保持蒸发速率恒定到好于（对某些应用是必须的）0.3%，需要把温度控制在0.2K以内。蒸发源元素越难熔，蒸发过程中保持非常低的基准压力越困难，因为散逸到真空室中的能量使真空室升温如此高以致即使已进行了预先烘烤，仍出现严重释气。载荷锁定系统无需把主真空室暴露于空气就能够加入蒸发源，在改善沉积层的整体质量方面会是非常有益的。现在可以得到能够达到1600—1900℃的高温Knudsen槽。

·p.351·

#### 8.4.3.3 溅射

溅射是从高能离子冲击产生的表面去除原子的过程。该过程能够以两种截然不同的方式应用于沉积。最普通的是，在沉积室维持0.1—10Pa的惰性气体压力，靶为气体二极管的阴极。典型系统示于图8-10。在靶周围产生等离子体，当释放足够的二次电子以维持放电时，（在等离子体中由加速电子产生的）离子轰击靶并溅射掉靶原子。对这类溅射源有数十种不同的组合。因为其相对的可靠性，高效率及重现性，最广泛使用的是平面磁控溅射源，它使用适当配置的磁场大大地增强靶附近的等离子体。依赖于靶材和

靶的冷却能力，用这种系统可以获得从 0.1nm·s$^{-1}$—10nm·s$^{-1}$相当高的沉积速率。可是，对于多层体的精密沉积，常常优先采用较缓慢的沉积速率。在第二类溅射沉积工艺中，在一个单独的溅射枪中用 0.5—5.0keV 的加速电压发射离子束（通常为氩离子束）射向室压为 $10^{-2}$—$10^{-3}$Pa 的靶。

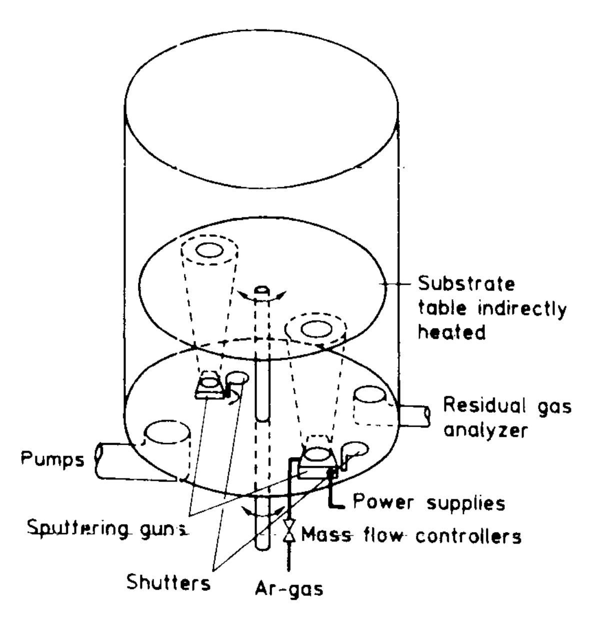



图 8-10 制备金属多层体溅射沉积系统示意图（Fernandez 和 Falco，1985）

为了获得均匀的沉积速率，需要精确地控制功率和压力。对常规溅射，到靶的功率能够控制到 0.1%或甚至 0.01%，压力能够容易地控制到 0.1%，取决于溅射材料，这导致 0.3%—0.15%沉积速率偏差。一个额外的困难是沉积速率随靶的冲蚀和形成刻面而缓慢变化，但是，功率的变化能够编制成程序以对此进行补偿。在靶的寿命范围内，冲蚀速率可以变化百分之几十；相对靶的寿命沉积运行越短，则沉积速率的有效漂移越小。

8.4.3.4 化学气相沉积

·p.352·

化学气相沉积是指让一束活性气体分子流通过加热的基底，并在其上分子发生分解或反应。该工艺主要应用于沉积半导体或难熔碳化物和氮化物，对于能够承受比较高的沉积温度（800—900℃）的应用是有吸引力的。近来，或者通过使用在低得多的温度下分解的金属-有机物先驱体化学气相沉积（MOCVD），或者通过某种形式激活分解过程以使分解能在低得多的温度下发生，例如等离子辅助（PACVD）或光子辅助化学气相沉积，人们已作出努力来降低该工艺的工作温度。这些技术为达工业应用仍在发展之中，但却表现出很大前途。虽然在较简单的半导体多层体的研究与开发中已广泛地使用该技术，但目前还没有太多地用于金属多层体沉积。这是因为沉积温度还是比较高，结果界面的互扩散成为金属多层体的特有问题。为了精密沉积，要求精确控制压力、气体成分和温度。这些参数影响表面化学反应。引起成分快速变化的快速作用阀和清洁气体能够产生非常明锐的界面。

8.4.3.5 电解沉积

电解沉积作为一种低成本加工法是有价值的。已经证明对有限范围的金属它能够生产出精细多层体。这种工艺及其结果评述在第 11 章 11.4.3 节中。

8.4.3.6 原子层外延

MOCVD 的变种原子层外延（ALE）是为获得单层沉积的半导体工业开发的一种技术（Suntola，1990）。在 ALE 中，先驱体分子吸附在基底表面是一个独立于其分解的过程。在吸附阶段，严格地沉积一个单原子层，每层具有一配属的有机配位体。接着，导入另一种气体吹走该配位体，在表面留下期望物质的单原子层。该工艺对金属还未得到证明，但原则上，如果能开发出合适的先驱体分子，它具有很大的前景。

8.4.3.7 机械压延

当两种金属具有相容的弹性和塑性变形能力时，即使在相当大的机械压延后，能够保持（把金属片或金属膜成层状叠加起来获得的）初始宏观层状形态。例如，通过联合叠合和轧制，能够把 25μm 厚 Ni 或 Cu 膜和 20μm 厚 Er 膜的复合体轧制成总厚达 200μm 各层厚为 5nm 的多层体（Atzmon 等，1985）。用这种方式生产的多层体的层厚相当不均匀，但平均间距小得足以获得一些有益的效果（Ni/Er 和 Cu/Er 多层体的固态非晶化）。在某些特殊情况下，机械压延提供了低成本加工途径的可能性。

### 8.4.4 工艺控制

8.4.4.1 层厚度

绝大部分金属多层体通过蒸发或溅射来制备，下面讨论的工艺控制主要适用于这些技术。因为在这些技术中，原子类的产生及其在基底上的生长是完全独立的，因此，有许多独立改变沉积条件的可能性。尽管在各技术间的沉积速率存在重大的差异，但薄膜生长和层厚控制却遵从一些一般原理。

·p.353·

层厚控制有两个目的：获得期望的平均层厚度与层厚度恒定。达到这两个目的分别取决于沉积速率的长期和短期稳定性。沉积速率通常能以两种方式控制："开环控制"和"闭环控制"。开环控制中，尽可能稳定地维持沉积条件，无需监测沉积速率；闭环控制中，通过监测沉积速率来调节沉积源的功率，建立起反馈系统。开环控制很好地适用于溅射，因为沉积速率与到溅射源的功率近似呈线性关系，并且能易于保持恒定。闭环控制常常用于蒸发，特别是电子束蒸发。电子束蒸发中，为了保持沉积速率恒定，必须很仔细地调节非常热的区域。在 MBE 中，沉积源的温度能够非常精确地调节（到小于 0.1K)，并且其沉积速率的稳定性使闭环控制的必要性介于蒸发和溅射情况下的必要性之间。尽管如此，通常还需要监测。

测定沉积速率的方法包括：石英天平/晶体振荡器，质谱仪，电子冲击监测和光学发射控制。对溅射法因为存在溅射气体，只有光学法和石英天平法能够起作用。监测点

到沉积源的远近必须仔细选择；越近，测量的沉积速率越大，能够测量的精度越高，但监测器越不能代表基底上的条件。显然，如果沉积速率有漂移，开环系统将引起逐渐恶化的厚度误差。在闭环系统中，根据总的沉积厚度能够触发开关动作，但这会有误差，特别是在较小的层厚度下。一种可供选择的办法将不是测量厚度，而是测量沉积速率，并且，在采集的信号用来调整沉积速率之前在一段时间内取其平均值。

当多层体各层间电子密度有很大差别时，能够对多层体本身进行直接监测。如果多层体打算用作 X 射线反射镜，将期望直接监测，但是，这种技术并不局限于这种情况。给定角度下的反射率决定于用于监测的 X 射线和预期的周期性。就像 Spiller（1985）所讨论的，对强度进行跟踪，并且使开关动作（允许从一个或另一个沉积源沉积）和强度振荡的极值相一致。这样，在某种程度上，小的厚度误差在连续层中得到补偿。这种方法最适用于大层片厚度的控制，X 射线数据偶尔用于调节沉积速率而不是用于直接的开关控制。这种方法能够适用于任何气相沉积技术。

能够广泛应用的另一监测技术是椭圆偏振测量法（Houdy，1988）。椭圆偏振信号对沉积表面特别敏感，能够用来获得有关生长过程的信息。X 射线反射性和椭圆偏振性作为反馈环的要素可能潜在地具有不稳定性，触发开关改变发生在被测量性能的一极值下，因此，具有最大的不确定性。可是，如果原子从沉积源发射在短的时间量程内足够稳定，通过引入性能实测和开关动作响应间的相位移，这个问题就能够回避。

·p.354·

目前，在一个全过程中还没有沉积速率的稳定性好于 0.3%的报道。在这方面还有改进的余地。精密多层体的沉积速率典型的是 0.1—0.3 $nm\cdot s^{-1}$，并且这些速率能够被测量的精度由于干扰限制到 0.3%到 1%的范围。用高质量的 X 射线反射镜，在薄膜制备后能够非常精确地测定周期长度。这能够作为溅射沉积系统中修正计算机控制沉积速率的手段。

#### 8.4.4.2 尺寸与均匀性

前节中关心的是基底上给定点层厚的精度和恒定性。对大多数应用而言，整个基底上层厚的均匀性也是很重要的，获得均匀层厚的难度必定是取决于基底的横向尺寸，该尺寸可能因应用不同而相差很大。研究需要的大部分多层体横向尺寸仅仅 1—25mm，取决于将使用的表征和物性测定类型。另一方面，记录介质要求做在直径 150mm 的基底上，专门设计的圆柱形溅射源对该基底特别有益。台面式光谱仪中使用的 X 射线反射镜典型的是 30mm×（100mm—300mm），对均匀性有严格要求。该尺寸使用溅射法（尽可能用长磁控溅射源）易于达到。溅射过程中，恰当的是使靶尺寸和基底成比例，同时保持低的靶的冲蚀速率及由此产生的低的漂移。大尺寸的另一个问题是基底加热。如果要制备单晶多层体，特别是如果外延生长温度高（即＞600℃），那么，要求的加热程度可能会限制了该尺寸。基底必须旋转时，加热也具有一些技术问题。在这种情况下，最好是使用间接加热例如电子束，石英灯或其它的红外热源以省去滑线电流连接的必要。

一般，整个基底上沉积速率的变化与靶-基底间距离的关系大致呈平方的倒数规律。那么，增加靶-基底间的距离能够获得更好的均匀性。但是，如果要求高度的均匀性，这种方法使用靶材效率非常低，特别是对蒸发法，降低沉积速率和增加杂质掺入存在相

当多的问题。获得较好均匀性的一种简单办法是引入屏蔽，即在沉积材料的轨迹上置入(尽可能具有孔眼结构的）小金属片，通过受屏作用使沉积物质的分布更均匀。结合基底旋转精心设计屏蔽是实现均匀性的一种有效方法。对冷沉积，合适的旋转级次能够相当容易地划分出来。在蒸发系统中，通常让基底绕沉积系统轴旋转，沉积系统常常具有两个（或多个）偏离该中心轴的沉积源。在这些条件下，旋转消除整个基底上由于偏离沉积源而产生的沉积速率的近线性变化，使沉积层均匀。但是，一般说来，旋转只能消除非对称空间变化，为了降低对称的非均匀性必须引入特殊放置的屏蔽板。

·p.355·

屏蔽越复杂，沉积过程变得越为材料所特有。蒸发法制得的最大的多层体是由Spiller和Golub（1989）制作的X射线反射镜（直径250mm)，通过大的沉积源-基底距离和几种特殊的屏蔽板的配合使该反射镜具有良好的均匀性。使用线性磁控源，精确控制下方基底运动也已经制得了较大的反射镜，如Mezei（1976）制作的非周期性中子反射镜。

#### 8.4.4.3 沉积速率

多层体制备中沉积速率的选择只是个折衷的问题。通常，薄膜沉积得越快，杂质越少，但是，当较强激励的沉积源产生的热能量越多并导致除气杂质增加时这种效用有一极限。沉积越快，控制越难，这既因为开关计时越重要，又因为在短的时间量程上沉积速率表现出较大的变化。实际上，大部分沉积速率大约每秒一个单层。

#### 8.4.4.4 过渡层

控制单晶多层体的质量常常取决于过渡层（buffer layer）的选择，即沉积多层体本身之前沉积在基底上的一沉积层。要获得良好的多层体，其生长必须是叠层（Frank-van der Merwe）机制。但这种机制常常并不是一开始就起作用。例如，为了在岩盐基底上沉积Cu或在蓝宝石基底上沉积Nb，在初始的岛状生长（Volmer-Weber）转变为层状生长之前，需要0.1—0.2$\mu$m的层厚度。多层体中一种元素的过渡层能够先行生长并形成具有很好的外延特性的单晶薄膜。过渡层也可以是多层体中不出现的材料。这种先进技术的一个最好的例证是在蓝宝石上生长Dy/Gd多层体用Nb作为过渡层（Kwo等，1985)。如果过渡层的点阵间距和生长的多层体的不同，那么，逐渐改变过渡层的成分以使点阵相匹配或许是合适的办法（Vook，1988)，并且这会要求在沉积室内具有多个沉积源。随着高质量的基底（例如：蓝宝石，立方钇稳定氧化锆（YSZ）及氧化镁）变得越来越广泛地可以得到和实现过渡层的可能性，外延生长的实验例证在迅速增多。似乎是，如果足够纯，几乎任何金属元素能够生长为单晶外延层（Matthews，1975)。一个问题是大的过渡层可能影响多层体性能的测试。有各种方法来减轻这种影响，例如，据报道沉积一合金基层可以使电阻的测试更为方便（Huang等，1990)。

过渡层的另一潜在作用是获得更为显著的光滑度。例如，已有报道如果在W/C多层体生长之前先沉积一层碳，在某些情况下能够改善X射线反射镜的性能。观察到的这种光滑效应在多大程度上取决于底层基底的原始粗糙度一直没有得到明确地认定。

·p.356·

8.4.4.5 真空度

如上所述，实际上沉积工艺常很复杂。沉积环境的质量非常重要（且常常不能全面地监测）。尽管通常了解与薄膜生长有关的大部分特殊现象例如表面迁移率、重新形核、杂质和温度效应，但多数多层体是在各种因素的作用尚没有十分确定的条件下制备的。真空洁净度在层片质量中起着重要但还没有全面了解的作用。几年间半导体多层体生长的经验已表明，随着薄膜沉积质量的改进，GaAs/AlGaAs 多层体中的低温电子迁移率不断地提高，即使有关杂质含量在 1ppb 级别。金属多层体的洁净度从没有要求在这个级别附近，显然有改进的余地。在某些情况下，这或许要求能得到更纯的靶材。

但是，大多数情况下，杂质含量主要随沉积系统而不同。为了更好控制，目前正在使用无需把主真空室暴露到空气中才能进行装料的系统（即具有装料锁合装置）。如果蒸发源或溅射靶的层中可以获得合理大的材料填量，这些系统是非常有用的。对研究设备，溅射源或蒸发源可以是小容量的，这种沉积源寿命短，不值得使用装料锁合装置。

为了实现理想的表面性能，洁净度是相当重要的。如 8.4.2.2 节中取理想表面迁移率，且假定沉积速率为每秒约 ~ 1 个单层，则在 0.2，0.3 和 0.4$T_m$ 下的表面扩散长度将分别为 350nm，5$\mu$m 和 17$\mu$m。一个原子迁移过这些距离时，实际上将要跳动 $4\times10^6$，$6\times10^8$，$7\times10^9$ 个原子位置。而在 $10^{-10}$mbar 的基压下，表面迁移原子穿过杂质原子之前可能将仅仅跳动 ~ $3\times10^4$ 次。为了使 0.2$T_m$ 下扩散长度达到其固有极限需要基压为 $10^{-12}$mbar，在 0.3$T_m$ 下则需要基压为 $10^{-14}$mbar。实际上，生长膜表面的原子遇到各种活性的许多杂质，这将大大降低表面迁移率。

当然，在一些情况下，杂质或许是有益的。例如，Spiller 和 Golub（1989）业已报道当在保持 $10^{-3}$Pa 的蒸发系统中沉积 W 时形成所希望的非晶结构。甚至对单晶生长而言，并不完全清楚是否最佳沉积条件就是最高纯度的条件。然而，如果偶尔混入的杂质是有益的，从长远观点来看，在洁净的能够这样做的系统中可控制地加入杂质总是比较好。

## 8.4.5 小结、问题与展望

8.4.5.1 蒸发和溅射的比较

·p.357·

虽然 MOCVD 对沉积金属多层体明显地富有潜力，但绝大部分多层体一直用常规蒸发或溅射法来制备，即使 MBE 正在越来越多地被使用。必须经常在物理沉积方法之间做出选择。实际上，在使用电子束枪和 Knudsen 槽的良好普通蒸发系统和完全使用 Knudsen 槽的标准 MBE 系统间没有什么差异。归根结底，沉积速率控制的水平和真空度取决于对控制系统和泵作用系统的投资。

已经证明没有任何一种沉积方法总要被推荐。对蒸发（普通的或 MBE）（8.4.3.2 节）和溅射（8.4.3.3 节）来说，真空质量随沉积系统而不同。近些年来，在各种各样的沉积系统中获得的真空和洁净度已取得了不断的改进。通过考虑一定价格下的购买力和沉积层中所要求的性能可以比较这两种普通沉积方法。为了沉积合金和非常难熔的金

属，溅射较蒸发具有许多优点，而对于高洁净度和原位表面分析，特别是对纯金属，蒸发明显地占优势。大部分原位表面分析技术，如 RHEED（Arrot 和 Heinrich，1988），要求基压为 $10^{-6}$Pa 或更低，而且不能容易地用于溅射。高质量超高真空系统中 MBE 明显地具有获得非常高纯度的潜力；压力能在沉积过程中监测，而且 Knudsen 槽工作的蒸馏过程也是有益的。溅射的缺点是所有杂质几乎直接从靶材转移到基底，虽然在深冷壁上的吸收可以把杂质含量降低达 3 倍。另一方面，溅射气体本身可能成为该杂质含量的原因之一。目前，为了生产达到 1ppb 级别含量用作溅射气的超纯氩气进行大量的努力。仅当使用靶材的气体杂质接近或低于 1ppb 含量时，这样的洁净度结合超高真空系统想必才是值得的。虽然尚没有确定吸收能否把溅射气净化到使溅射和 MBE 在目前一样好的程度，但是，溅射法和 MBE 同样好地生产出（具有极高阻抗比）最好的 Nb 膜。这部分是因为用于蒸发的沉积源是沉积过程中对最佳真空条件不理想的，高功率下操作的电子束枪。

虽然现在有几种（昂贵）系统将使蒸发中的沉积速率控制到优于 1%，但是，溅射从技术上来说精确控制要简单得多。比较起来，对溅射，检测沉积速率随时间的变化将可以比较容易地使沉积速率控制到 0.1%。对蒸发，在该水平上的控制问题是监测设备的积分时间和沉积一层的时间要求相比过长，因此，对于短周期多层体总是难以获得有效反馈。然而，现代蒸发槽和电子束源的稳定性总是在不断提高。

·p.358·

溅射较蒸发的一些优点在于轻微的原子轰击（“原子喷射”）是该工艺所固有的。可是，离子源可以容易地引入蒸发系统以获得同样的效果（有时称为“离子抛光”，(Spiller，1989)）。这种抛光的有效作用示于图 8-11。半导体工业中尖端研究需要的极高

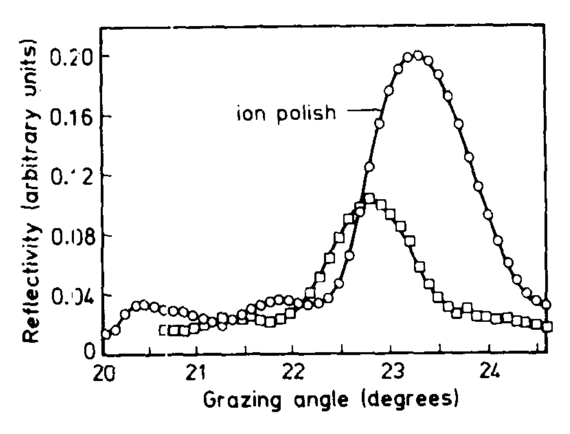



图 8-11 两面相似的（周期长度 = 6.2nm，～50 层）Rh/C 多层体 X 射线反射镜对 X 射线（λ = 48nm）的反射率和掠射角的关系，表明离子抛光获得相当大的改善（> 2×）(Spiller，1989)

纯度已经推动了 Knudsen 槽 和 MBE 的发展。虽然为把 MBE 发展为精密沉积的主要方法作出了巨大的努力，但在开发等效的溅射源方面的努力则不足。一个理由是靶的纯度问题，但这是一个一直在致力于做出改进的领域，制造商们正在变得越来越意识到靶材气体含量的重要性。如果对溅射沉积的投资和已对 MBE 的投资相同的话，那么，许多发展是可以预见到的。例如，原位熔化并从而净化靶材，使用被溅射的物质作为溅射离子的自保持靶材。

为简便和通用起见，超高真空溅射具有优点，但是，对于沉积过程中原位表面分析，显然推荐 MBE 法。

#### 8.4.5.2 多层体沉积中存在的问题

单晶金属和半导体多层体的一般性能非常相似，但也存在许多重要的差异（第 4 卷、第 8 章）。沉积和表征方法的类似性与键合的共价程度、缺陷的作用、应用范围以及能够形成的体系方面的差异形成对比。半导体较显著的共价性（即键合的方向性）是一种重要的性能。虽然金属能够牢固地结合，但是，如果不是如此具有方向性，则沉积过程中通常使用较低的类比基底温度。另一个重要的差异在于能够研究和潜在有用的各种金属体系的范围，而对半导体情况而言，近乎完全无位错和无缺陷结构的要求限制了元素和合金结合成更为精细匹配的合金体系。半导体多层体几乎都用于其潜在有用的带电荷粒子的迁移，任何额外的缺陷对这种性能会造成有害影响。从另一方面来说，应用金属多层体似乎并不如此地受这些缺陷的影响。比较起来，正如 8.3.3 节所讨论的那样，半导体系统更能容忍界面缺陷，因为特征 der Broglie 波长比对金属的更长。
·p.359·

如 8.3 节的讨论，多层体的各种性能可能以完全不同的方式取决于结构。必须的结构完整度依赖于多层体预期的应用。这适用于产生界面的理想状态、整个薄膜区域的厚度均匀性以及整个膜厚的周期恒定性。例如，扩散实验的样品可能相当小（3mm 见方），且周期长度为 5nm，即使该周期漂移 1%—2%，还是容易看到实验必需的低阶超晶格线。相反，要利用典型需要的 150—400 层的多层体，周期长度为 2.5nm 的 X 射线反射镜要求周期的恒定性好于 0.5%。这每个例子要求整个样品成层的均匀性。可是，对许多性能而言，重要的仅是局部周期长度。例如（8.3.5 节），Co/Pt 多层体磁性正交各向异性随局部周期长度平稳地变化，因此，需要的控制水平相对较低。

气相沉积的一个重要参数是基底温度，并且，目前就获得高质量金属多层体的最佳温度有很大争论。这或许是半导体沉积的经验必须改进的领域。具有适当明锐界面的多层体的生长温度必须是在该温度下到达表面的原子的能量和表面扩散的激活能相比比较小，并且甚至与体扩散或重新蒸发所必须的能量相比比较小。对于单晶膜，如果要求明锐的界面，则沉积温度应该尽可能低，和相对无缺陷生长相一致；推荐的对比温度典型的是 $\leqslant 0.25T_m$。对一层单晶膜的沉积温度必须高得足以使叠层生长必需的表面扩散能够进行。越来越清楚，随着沉积系统的改进，由于表面杂质数量的减少，生长温度可以降低（Bauer 等，1988）。在较低温度下获得低的缺陷密度的一种办法将是为原子找到其理想位置而给予时间。这种技术实际上已用于半导体，并且已经设法用于金属多层体。多层体中两种材料的最佳沉积温度可以完全不同（熔化温度相差很大的材料的问题已在 8.2.4 节中作了讨论），而且因为沉积特定层它甚至可以改变。例如，为了防止混合，在开始沉积每一新层时保持低沉积温度照理应是有益的。

在文献中就给定元素的理想沉积温度缺乏一致的看法，至少部分是因为真空质量因沉积系统而异。现在，有在刚刚 $1/8T_m$ 以上的温度下，在沉积过程中观察 RHEED 振荡的报道，这意味着在该温度下叠层生长已变为可能（Bauer 等，1988）。加上其它结果，这表明生长良好的单晶薄膜的合适温度在 $1/6—1/4T_m$ 之间。

还有一个重要的问题是单晶金属多层体可以达到什么样的完整程度。在界面完全在原子上和平面一样明锐的温度下沉积多层体可能吗？如果多层体在这些条件下生长，生长过程不可避免产生的台阶会妨碍期望现象的观察吗？单晶多层体的这些问题有待于解决。

·p.360·

原子迁移的另一个极端是非晶膜的生长。虽然表面迁移率常常认为是形成非晶相的唯一准则，但重要的是考虑晶体相的形核限制了非晶相生长的上限温度。特别是对于合金和金属间化合物，有效扩散长度对于这个困难的形核阶段不应很短，因为竞争相可能具有大的单胞，因此，具有大的形核激活能（Thorneon，1977）。正如单晶膜的情况一样，问题是是否非晶多层体中的界面能够制成原子级上明锐和光滑的，有可能能使非晶相的表面有点类似于液体表面那样光滑。沉积过程中高能粒子的轰击或通过“喷射”的冲击过程或通过提高局部有效温度能够有助于达到该种设想。有证据表明，在洁净真空系统内的，非晶膜生长过程中，原子能够在表面扩散以寻求其最低能量位置。

在产生单晶和非晶膜这两个极端生长条件之间能够得到具有各种形态的多晶材料。尽管多晶膜由于生长前沿籽晶的取向范围倾向于形成固有粗糙的生长前沿，但许多这样的系统表现出非常明锐的界面。这样一些特征的研究可以证明是一个有趣的需进一步研究的领域。

8.4.5.3 理想多层体的前景

随着沉积金属多层体的发展，日益认识到杂质的重要性。近来，已出现并且不久将影响常规薄膜沉积的一个进展，是引入超高真空室。该系统具有特地加工的铝壁真空室，大大降低除气率，以致使 ~ $10^{-14}$mbar 的基压能够实现。在这个真空水平下可以使用较慢的沉积速率，而且若能使沉积源材料足够纯，对外延生长过程甚至更低的温度就足够了。

## 8.5 结构表征

### 8.5.1 引言

多层体结构表征在提高对沉积条件和性能间联系的认识方面是必不可少的。它也已促进了更加精密并接近理想的多层体的生产。的确，沉积性能的提高在很大程度上和表征技术的进展保持一致。后者的例子包括：更加清楚地认识多层体 X 射线散射效应的起源，可得到供衍射研究用的（来自同步辐射源的）强 X 射线束和（来自分裂源的）强中子束，具有图像模拟的高分辨电子显微术以及 Rutherford 背散射和离子波道效应的广泛使用。

正是金属多层体的性能（8.3 节）才使其既从学术上又从工艺上来说是有意义的，而且最简单的表征方法就是性能测试。由此可见，在应用和基本多层体设计（成分，层厚及其晶体结构）要求的性能和沉积条件间可以建立起最直接的联系。这种经验方法或许是非常有吸引力的（一个范例示于图 8-12），因为除少数情况外［例如以能带结构为

基础的磁学性能计算可能是最有价值的例外，Oguchi 和 Freeman（1986）]，自始至终不能预测多层体的性能。为了获得期望的设计性能，通常要求既要了解结构对沉积条件的依赖关系，又要了解性能对结构的依赖关系。这种了解只能够通过综合的结构表征建立起来，而且为了比试错法更有效地认识和优化性能，这是必不可少的。

·p.361·

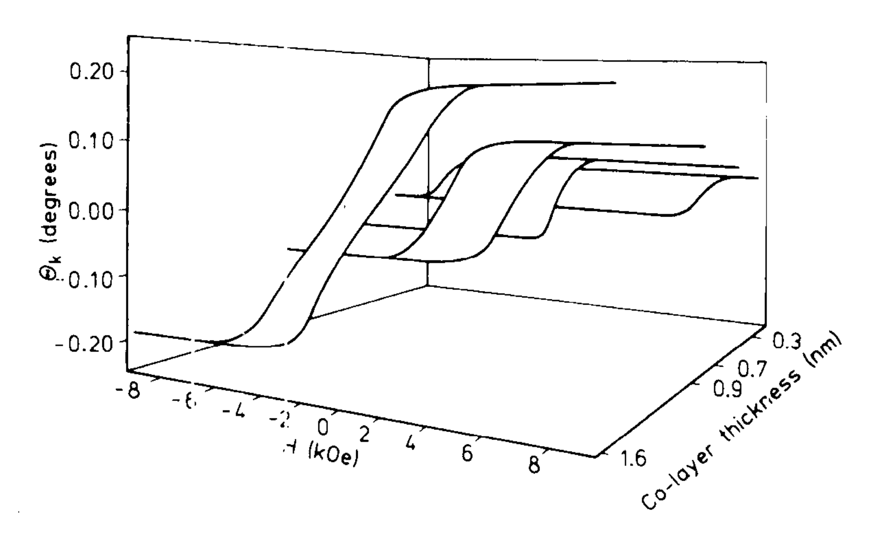



图 8-12 Pd 层厚度恒定但 Co 层厚度不同的系列 Co/Pd 多层体的磁-光 Kerr 效应滞后曲线（旋转角 $\theta_k$ 对施加的垂直磁场）。这表明如何应用技术上有用的性能来表征多层体（Engel 和 Falco，1990）

本节牵涉到结构表征的方法。材料表征的一切标准方法都能应用，这里主要在讨论对多层体最有益的特别表征方法并举例说明能够获得的主要的信息类型。

多层体的结构（8.2 节）包括几个部分：单独层的性质（晶体结构和取向，非晶性或晶粒尺寸，缺陷密度，应力，成分），成层性质（周期性，单层厚度，层中缺陷），以及界面性质（粗糙度，扩散性，共格性，成分剖面）。所有这些都能够用最广泛使用的表征技术 X 射线衍射法来研究。

### 8.5.2 X 射线衍射

X 射线衍射之所以如此广泛地使用是因为它能获得的信息范围大，比较容易使用及其非破坏性（例如，可以研究仍在基底上的多层体）。把 X 射线衍射应用于多层体已由 McWhan（1985），Fujii（1987）和 Cargill（1989）进行了研究。在大部分研究中，衍射仪在对称反射几何条件下使用，入射束和衍射束的波矢量与多层体表面构成相等的布拉格角 $\theta$，且散射矢量（衍射束波矢量减去入射束波矢量）平行于薄膜法线。这类实验中（$1\theta$—$2\theta$ 扫描），（相对样品的固定取向下）散射矢量改变长度，而且只有垂直于基底方向的多层体结构能直接探测到。

·p.362·

成分调制结构（8.2.2 节）可以看作为材料结构中电子密度分布和描述散射势变化的调制函数的乘积。那么，成分调制材料的衍射花样便成为用调制函数的衍射花样（傅里叶变换）卷积的（或许是理想化的）均匀的非调制结构的衍射花样。成分调制单晶体表现出对均匀晶体应该出现的布拉格峰，每个峰由间距与调制波长有关的一套卫星峰所

包围。对非晶材料，没有布拉格峰，但零阶（未衍射）束周围，即典型的在几度的小衍射角 $\theta$ 下的卫星峰还是能观察到。衍射仪扫描可以获得的信息如下：根据布拉格峰的位置（或无峰）确定的晶体结构（或非晶形态）；根据布拉格峰的相对强度确定的多晶体中的优先取向；根据卫星峰位置确定的调制波长；根据布拉格峰的宽度确定垂直于基底方向的薄膜厚度或结构共格性，以及由卫星峰宽度（与布拉格峰宽有关）确定的调制波长的变化。此外，根据卫星峰强度能够获得有关成分调制及伴生的应变调制的振幅和波形的信息。令人遗憾的是衍射中常常出现的相问题妨碍了成分和应变剖面的直接确定，而它们可通过逐次逼近拟合衍射数据来估算。金属多层体的衍射强度是这样的以致常常在分析峰强度时必须考虑动力学效应（Fujii，1987）（见第 2 卷第 8 章）。

·p.363·

多层体衍射花样的基本性质对双相多层体仍然成立（8.2.3 节）。当层厚较大时，衍射花样实质上是两种材料正常衍射花样的叠加，但是，随着层厚的减小，多层体特有的花样特征逐渐形成，该特征最容易解释为就像在成分调制情况下和调制函数成卷积的平均衍射花样。图 8-13 引自 Schuller 的工作（1980），表明 Nb［（110）面平行于基底］和 Cu［沿（111）取向］多层体的 $1\theta—2\theta$ 扫描情况。在最大的多层体周期长度下，可见到 $(110)_{Nb}$和 $(111)_{Cu}$两个布拉格峰，每个峰周围在与该周期长度有关的距离处存在卫星峰。随着周期长度的进一步减小，衍射花样逐渐演变成具有一个中心平均布拉格峰和一些卫星峰。正如 Clemens 和 Gay（1987）所证实的那样，在大的周期长度下，布拉格峰周围的卫星峰仅当同类的接连层原子面间存在共格（沿垂直于基底方向）时才能出现。图 8-14 引自他们的工作，表明了相同周期长度的 Mo-Ni 和 Ti-Ni 多层体的衍射花样。Ti-Ni 多层体两种材料间具有较大的结构错配和无序界面，层间没有共格性，因此，观察到的布拉格峰没有卫星峰。

到目前为止，仅仅讨论了用垂直于基底的散射矢量的衍射实验，但也能够使给定长度的散射矢量围绕基底法线振荡。在这种实验中，获得的“摆动曲线”表明了沿平行于膜面方向衍射峰的宽度。布拉格峰宽给出了晶体优先取向的信息。卫星峰的摆动曲线给出了层片平直度的信息，并且在区别 $1\theta—2\theta$ 扫描范围内叠加的波荡层效应和界面扩散效应方面或许是有效的。

用位于薄膜平面内的散射矢量实验在进一步表征多层体方面是有益的。在这种实验中，X 射线穿过多层体，而且必须消除掉基底。图 8-15 是可以获得的数据类型的例子，示出了整个晶体取向为（111）面平行于表面的 Cu/Ni 多层体的（$2\bar{2}0$）布拉格峰。在小的周期长度下，Cu 层和 Ni 层完全共格，且存在唯一的轮廓明确并垂直于表面的($2\bar{2}0$)平面位置。在较大的周期长度下，因为引入了界面位错失去完全共格，（$2\bar{2}0$）位置可能改变而引起布拉格峰宽化。

·p.364·

虽然并不直接但也能根据标准反射 $\theta—2\theta$ 扫描得到共格程度的信息。材料中的成分调制不仅由于原子序数变化本身而且由于原子尺寸（和由此引起的点阵常数）变化引起散射势的变化。完全共格多层体中，（垂直于基底测量的）面间距的变化被放大，因为点阵常数较大（较小）的材料在平面内受压（伸长），且由于泊松比效应，在平面外膨胀（收缩）。由于成分调制零阶束周围的卫星峰强度仅取决于原子序数的变化。可是，

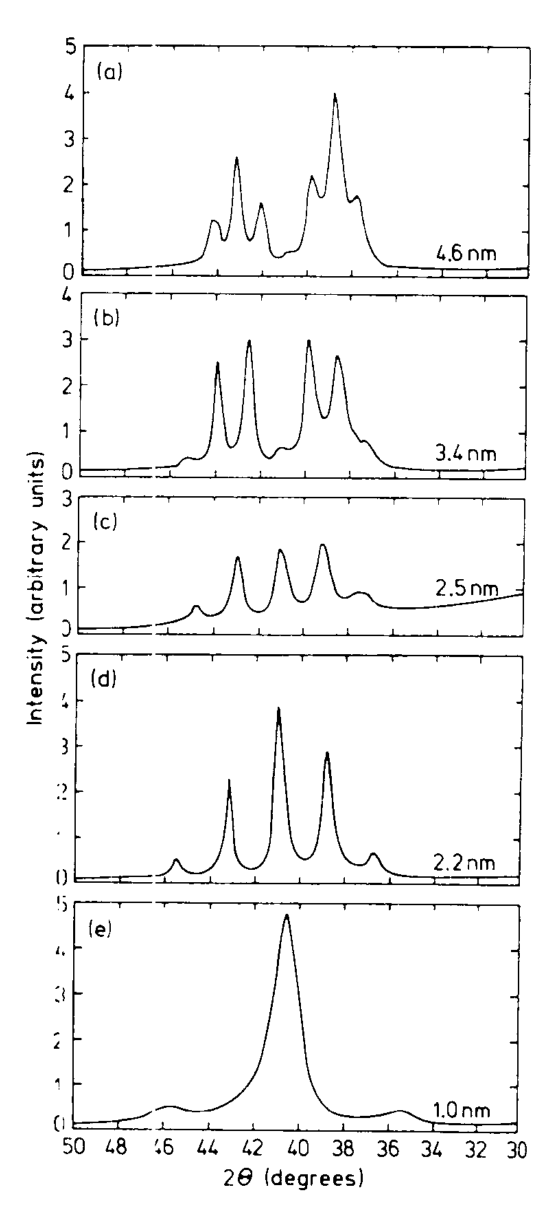



图 8-13 层厚如图所示的系列 Nb/Cu 多层体的 X 射线衍射图
（对称 $\theta$—2$\theta$ 几何条件，CuK$\alpha$ 辐射）（Schuller，1980）

布拉格峰周围的卫星峰强度也取决于点阵常数的变化。这后一种依赖关系正如 McWhan 等（1983）的计算中所表明并重述于图 8-16 的那样，导致强度分布的非对称性。那么，非对称度可能和层间界面的共格程度有关。

·p.365·

使用增强同步辐射开辟了 X 射线衍射可能出现的新的研究领域。例如，能够从多层体中元素之一的吸收限附近的辐射选择一种 X 射线波长。在产生的异常散射中，元素的散射能力发生改变。这对于在相邻原子序数的两元素间获得高衬度是有益的。Nakayama 等（1990）已把该技术用于研究 Fe（原子序数 26）和 Mn（原子序数 25）的多层体。在同步辐射尽可能非常高的入射强度下，可以探测到弱的 X 射线磁散射，由此可见，就能够研究磁性有序化（常常比使用中子有较好的分辨率）（Vettier 等，1986）。结构演化的时间分辨研究照理应是很有意义的。

在对称反射几何条件下，多层体中产生 X 射线驻波。通过调整散射矢量，驻波图

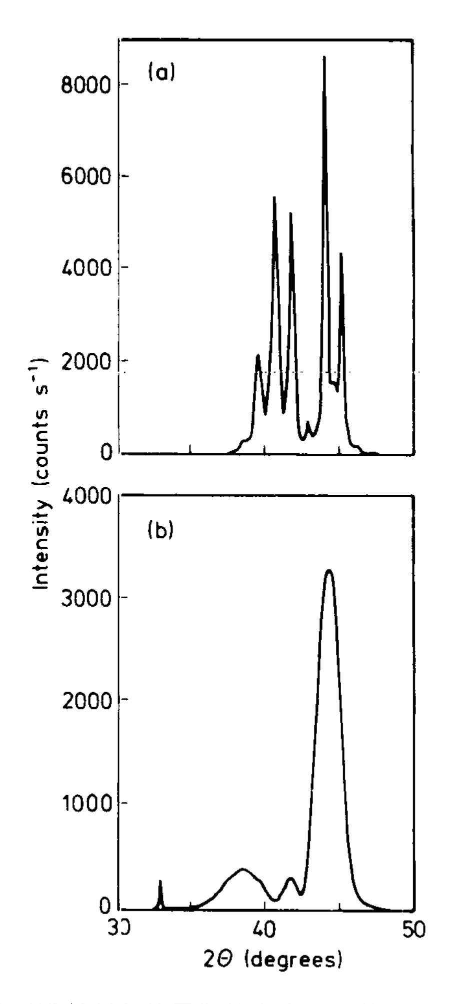



图 8-14 相同条件下溅射制备的周期长度为 8nm 的（a）Mo/Ni 和（b）Ti/Ni 多层体的 X 射线衍射图（对称 1$\theta$—2$\theta$ 几何条件，CuKα 辐射）。Ti/Ni 多层体具有无序界面，没有卫星峰（Clemens 和 Gay，1987）

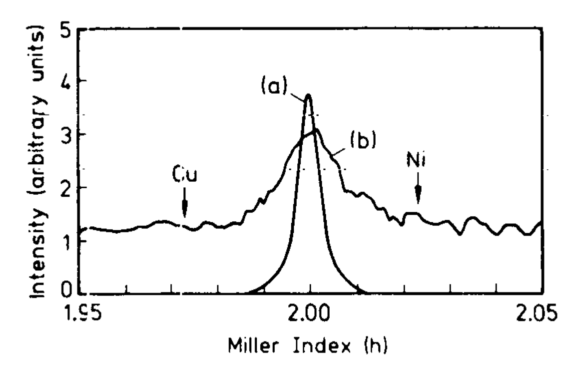



图 8-15 （111）面平行于基底的 Cu/Ni 外延嵌镶多层体穿透 X 射线衍射（散射矢量在薄膜平面内）记录的（2$\bar{2}$0）平均布拉格峰。纯 Cu 和 Ni 的（2$\bar{2}$0）反射位置示于图中。曲线（a）为周期长度 1.6nm 的多层体，显示出完全共格层轮廓明确的点阵常数；曲线（b）为周期长度 6.0nm 的多层体，显示出由于部分共格和界面位错引起的衍射峰宽化（Gyorgy 等，1982）

波腹能够通过多层体。在腹点，X 射线荧光最大，荧光随散射矢量的变化可以用来决定杂质分布。例如，Matsushita 等（1986）使用该技术证明 W/Si 多层体中的氩杂质主要集

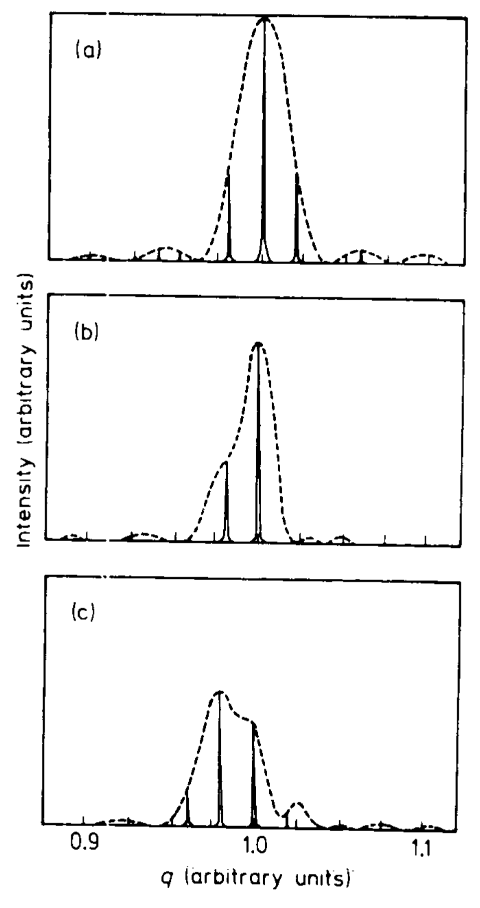



图 8-16 Nb/Al 多层体对一阶布拉格反射［$(110)_{Nb}$和$(111)_{Al}$的平均值］计算的 $\theta-2\theta$ 衍射仪记录曲线。曲线（a）取面间距 $d_{Nb(110)}=d_{Al(111)}$；曲线（b），$d_{Nb(110)}=.02d_{Al(111)}$；曲线（c），$d_{Nb(110)}=1.04d_{Al(111)}$。如果卫星峰仅由于散射势的调制引起，则层化引起的卫星峰是对称性的，但如果有面间距的变化，则成为非对称性的（这实际上理应是真的）（McWhan 等，1983）

中在 Si 层内。

### 8.5.3 中子衍射

中子衍射可以和 X 射线衍射以同样的方式用来表征多层体。可是，比较难以得到中子衍射装置意味着仅当有特殊的优点时它才将得以使用。对于一般的结构研究，为了在相邻原子序数的元素间获得反差（显然可以使用 X 射线异常散射，8.5.2 节）以及轻元素散射，中子衍射优于 X 射线衍射。

中子衍射对多层体特别重要的意义在于表征磁性有序化转变。因为中子具有磁矩，因此可以使用偏振束衍射，例如来详细确定整个多层体厚度上的磁化分布。该领域的经典研究是有关如 8.3.5 节（也见第 3 卷第 6 章）所讨论的 Gd/Y（Majkrzak 等，1987）和 Dy/Y（Hong 等，1987）多层体中的磁性有序化转变。

因为一种元素的同位素可能具有完全不同的中子散射长度，所以，可以想象到同位素成层状而化学成分均匀的多层体能够用于非常敏感的自扩散研究，但到目前为止尚没有报道。

### 8.5.4 透射电子显微术

减薄试样让电子可以穿透必然是破坏性的，而且透射电子显微术（TEM）样品制备并不简单（Newcomb 等，1985；Lepetre 等，1987）。不管怎样，所能够获得的信息在许多方面和 X 射线衍射可获得的信息互补，并且 TEM 是一种广泛使用和重要的表征技术。用平行于膜法线的电子束的薄膜 TEM 已在外延生长的研究中使用（第 7 章）而且用于一般的显微组织表征。虽然这样的"平面图"TEM 对多层体不是特别有用，但是，与多层体表面成很小角度的截面是很有意义的。这种截法形成放大的层状图，可以表征界面缺陷（如位错和空穴）。对多层体而言，大多数兴趣已集中于让电子束沿垂直于膜法线的方向透过的"横截面"TEM。横截面 TEM 发展的主要驱动力来自于半导体工业，但是，目前该技术已经广泛地应用于金属多层体，正如 Stobbs(1988)评论的那样。

·p.366·

与 X 射线和中子衍射比较起来，电子显微镜中保留了相的信息，并能形成试样的图像。因此，TEM 多层体研究的主要特点是表征层片中的局部缺陷，例如位错、孪晶以及不平整度，这些缺陷不能直接用 X 射线衍射法来研究。TEM 的问题是其成像是观察结构所得投影的叠加。为此，近平面图截面对表征界面缺陷（如错配位错）比横截面更有效。另一方面，穿过层片的位错以及平行于生长方向的其它缺陷，如孪晶能够在横截面中进行最充分地研究（图 8-17）。横截面 TEM 最直接的应用之一将是研究层片中的不平整度，虽然对于小的横向尺度上的粗糙度，投影问题可能妨碍有效的表征。图 8-18

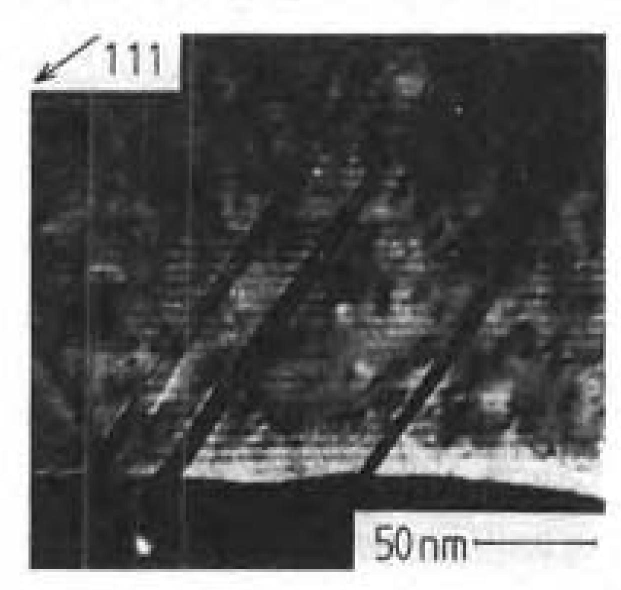



图 8-17 （001）面平行于基底周期长度 5nm 的 Au/Ag 多层体中与生长方向倾斜的孪晶界横截面暗场透射电子显微像（Baxter 等，1984）

表明了由基底引起的不平整度（随距基底的距离 而降低），而图 8-19 则显示了多晶多层体中由显微组织发展引起的更为显著的不平整度（随着距基底的距离而增加）。

对在横截面内观察到的平直界面（且有用的多层体中的大部分界面至少局部是平直的），在研究 TEM 表征方法方面已进行了大量的工作。重要的是要认识到在 TEM 中成像条件（例如欠焦量）对图像有重大的影响。因此，图像总是不能进行直接解释，必须和计算机模拟像进行比较。Cu/Ni-Pd 多层体的这种例子示于图 8-20，表明了不同欠焦下

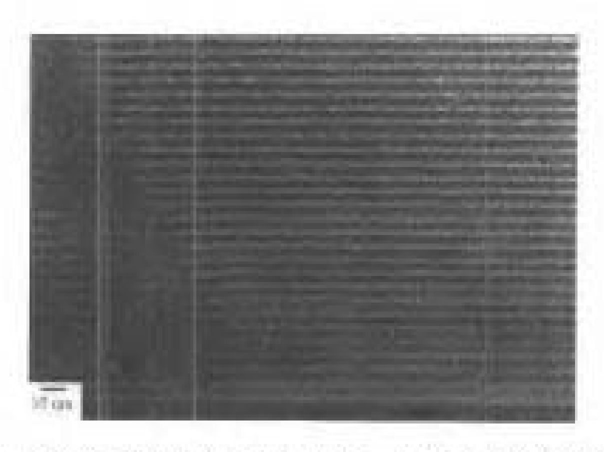


图 8-18 W/Si X 射线反射镜（周期长度 6.5nm）的横截面明场透射电子显微像，表明了层片中源于基底的不平整度。垂向缺陷可能来之于沿垂直于观察面方向的不平整度（Shih，1991）

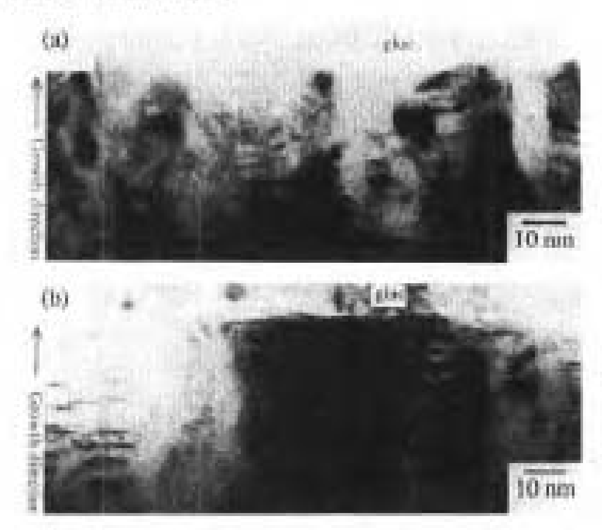



图 8-19 （a）2.41Pa 和（b）0.41Pa 溅射压下制备的 Co/Pd 多层体（0.3nmCo/1.2nmPd）的横截面明场透射电子显微像。多晶材料缺陷密度高，由生长微观组织引起层片不平整。溅射过程中较高的溅射压引起较弱的轰击，产生较低的层化质量，但对磁-光数据存储的磁学性能较好。参见同组样品的图 8-6（Highmore 等，1991）

的一系列实验像以及假定的不同成分剖面下的两套模拟像。由此可见，从本质上说，利用由于界面引起的 Fresnel 条纹可以确定成分剖面。从这些图像中或许也能够确定界面两侧点阵间的刚体位移（Stobbs，1988）。

·p.367·

### 8.5.5 化学成分剖面分析技术

适用于精细化学成分剖面分析的几种技术已在薄膜研究中得到应用。当薄膜样品的表面受离子刻蚀而冲蚀时，该表面的成分可以用俄歇电子谱测量，或者被除去材料的成分可以用二次离子质谱测定法分析。一项可供选择的非破坏性技术是卢瑟福背散射技术。所有这些技术已由 Feldman 和 Mayer（1986）作了描述。这些技术的深度分辨能力对周期长度大于约 5nm 的多层体中的成分调制是可以探测到的。

离子通道效应现象和卢瑟福背散射有关。在离子通道效应中，背散射离子的产额对



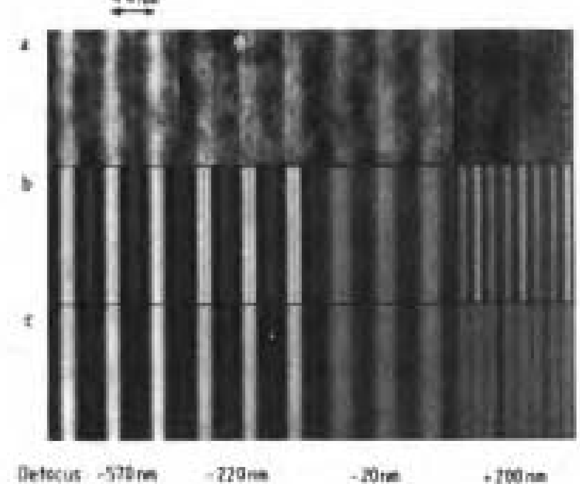



图 8-20 诱射电子显微像中的 Fresnel 衬度通过和模拟像比较可用来估算界面明锐度。图示的是对周期长度 4.4nmCu/Ni-Pd 多层体在标明的欠焦值下的情况。(a) 通焦系列电子显微像；(b) 假定界面处两个以上原子面混合而计算的最佳适配模拟像；(c) 为比较起见，假定 4 个原子面混合而获得的模拟像（Baxter 和 Stobbs，1985）

特定的晶体取向急剧下降（Feldman 和 Mayer，1986）。虽然离子沿这些取向通过晶体，但是，这种通道效应受点阵缺陷或间隙原子的严重干扰。作为晶体完整性灵敏的测试方法，离子通道效应对表征外延生长的单晶多层体是有效的。

·p.368·

### 8.5.6 局部结构的探针测试

X 射线吸收限的高能端具有振荡调制，且这种扩展 X 射线吸收精细结构（EXAFS）的分析提供有关吸收原子的局部环境的信息（相邻原子的数目及种类）。这种技术已广泛地应用于用普通 X 射线散射测量难以获得相同信息的非晶合金（Wong，1981）。对多层体，特别是在掠射角下（Lamble 等，1988）EXAFS 对界面结构的敏感度是有效的，尤其是能够容易检测到界面的任何非晶相。

Mossbauer 谱使用探针原子的核四极距和局部电场梯度间的相互作用来提供有关局部环境对称性的信息。最广泛使用的探针原子是$^{57}$Fe，并且对多层体来说，当一类层是 Fe 时这种技术大概是有用的（Shinjo，1987）。除了磁性测量外（如确定自发磁化的方向），多层体中超精细场分布的确定可用来求得成分剖面，在某些情况下可定量估算界面混合。

核磁共振（NMR）也已用于金属多层体。它尤其可用于界面磁性的研究，能够得出有关界面混合程度的结论（Yasuoka，1987）。

这里简要提到的表征技术在第 2 卷各章中作了更为详细的讨论。

## 8.6 应用与展望

正如 8.3 节的概述，金属多层体具有许多有趣的性能。绝大多数金属多层体已被用于这些性能的研究之中，并且许多可能出现的新性能尚待探索。基础材料和物理研究而

不是工艺应用可能是生产更加精密设计和更加接近于完整的多层体的主要驱动力。

到目前为止，多层体的主要工艺应用是作为X射线和中子的光学元件（8.3.2节），但这可能仍在小工业规模上。对金属多层体容易可预见的最大的潜在应用是作为磁或磁-光数据存储介质。例如，Co/Pt和Co/Pd多层体的性能特别好地适用于这些应用（8.3.5节）。虽然金属多层体中的电子传输现象具有重大的学术意义，但它们似乎不可能就像对半导体那样成为大规模工业应用的基础。然而，在多层体研究中要确定主要的未来应用，特别是给出如8.3节中所描述的广泛的特殊性能尚为时过早。

## 8.7 致　谢

感谢美国科学与工程研究委员会对作者在该领域研究工作的支持。作者曾和C.S.Baxter博士进行了有益的讨论，在此谨致以衷心的感谢。

## 8.8 参考文献

·p.369·

Arrot, A. S., Heinrich, B. (1988), in: *Metallic Multilayers and Epitaxy*: Hong, M., Wolf, S., Gubser, D. C. (Eds.), Warrendale, PA: The Metallurgical Society. pp. 147—165.

Atzmon, M., Unruh, K. M., Johnson, W. L. (1985), *J. Appl. Phys*. 58, 3865—3870.

Barbee, T. W. (1985), in: *Synthetic Modulated Structures*: Chang, L. L., Giessen, B. C. (Eds.), New York: Academic Press. pp. 313—337.

Barbee, T. W. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*. 103, 307—314.

Bauer, E., Jalochowski, M., Koziol, C., Lilienkamp, G. (1988), in: *Proc. MRS Int. Meeting on Advanced Materials* Vol. 10: Doyama, M., Somiya, S., Chang, R. P. H. (Eds.), Pittsburgh: Mater. Res. Soc. pp. 505—519.

Baxter, C. S., Somekh, R. E., Stobbs, W. M. (1984), *Proc. 42nd. Annual Meeting of the Electron Microscope Society of America*: Bailey, G. W. (Ed.), San Francisco: San Francisco Press, pp. 588—589.

Baxter, C. S., Stobbs, W. M. (1985), in: *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 78 EMAG'85, Newcastle upon Tyne*: Tatlock, G. J. (Ed.), Bristol: Adam Hilger pp. 387—390.

Bickerdike, R. L., Clark, D., Easterbrook, J. N., Hughes, G., Mair, W. N., Partridge, P. G., Ranson, H. C. (1985), *Int. J. Rapid Solidification* 1, 305—325.

Bionta, R. M., Jankowski, A. F., Makowiecki, D. M. (1988), *Mater Res. Soc. Symp. Proc*. 103, 257—263.

Cammarata, R. C. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*. 103, 315—325.

Cammarata, R. C., Schlesinger, T. E., Kim, C., Qadri, S. B., Edelstein, A. S. (1990), *Appl. Phys. Lett*. 56, 1862—1864.

Cammarata, R. C., Sieradski, K. (1989), *Phys. Rev. Lett*. 62, 2005—2008

Carcia, P. F., Shah, S. I., Zeper, W. B. (1990), *Appl. Phys. Lett*. 56, 2345—2347.

Cargill, G. S. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*. 151, 231—242.

Clemens, B. (1987), *J. Appl. Phys* 61. 4525—4529.

Clemens, B. M., Gay, J. G. (1987), *Phys. Rev. B* 35, 9337—9340.

Clemens, B. M., Eesley, G. L. (1988), *Phys. Rev. Lett*. 61. 2356—2359.

Clevenger, L. A., Thompson, C. V., Cammarata, R. C., Tu, K. N. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*. 103, 191—196.

Deubner, W. (1930), *Ann. Phys*. 5. 261—324.

DuMond, J., Youtz, J. P. (1940), *J. Appl. Phys*, 11, 357—365.

Engel, B. N., Falco, C. M. (1990), *Mater. Res. Soc. Ball*. 15. 34—37.

Esaki, L. (1985), in: *Synthetic Modulated Structures*: Chang. L. L., Giessen. B. C. (Eds.), New York: Academic Press. pp. 3—41.

Feldman, L.C., Mayer, J.W. (1986), Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis. New York: North Holland.

Fernandez, F. E., Falco, C. M. (1985), *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* 563. 195—200.

Fu, C. L. Freeman, A. J., Oguchi, T. (1985), *Phys. Rev. Lett.* 54. 2700—2703.

Fujii, Y. (1987), in: *Metallic Superlattices: Artificially Structured Materials*: Shinjo. T., Takada. T. (Eds.), Amsterdam: Elsevier. pp. 33—80.

Graham, L. D., Kraft, R. W. (1966), *Trans. Met. Soc. AIME* 236, 94—102.

Greer, A. L., (1991), *Mater. Sci. Eng. A* 132, in Press.

Greer, A. L., Spaepen, F. (1985). in: *Synthetic Modulated Structures*: Chang, L. L., Giessen, B. C. (Eds), New York: Academic Press. pp. 419—486.

Gyorgy. E. M., McWhan. D. B., Dillon. J. F., Walker. L. R., Waszczak. J. V. (1982), *Phys. Rev. B* 25, 6739—6747.

Highmore, R. J, Shih, W. C., Somekh, R. E., Evetts, J. E. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. A.* in Press.

Hong, M, Fleming, R. M., Kwo, J., Schneemeyer, L. F., Waszczak, J. V., Mannaerts, J. P., Majkrzak, C. F., Gibbs, D., Bohr, J. (1987), *J. Appl. Phys.* 61, 4052—4054.

Houdy, Ph. (1988), *Rev. Phys. Appl.* 23. 1653—1659.

Huang, K. H., Blamire, M. G., Somekh, R E. (1990), *Vacuum* 41. 1237—1240.

Jin, B. Y., Ketterson, J. B. (1989), *Adv. Phys.* 38. 189—366.

Johnson, W L. (1986), *Prog. Mater. Sci.* 30. 81—134.

Khan, M. R., Roach, P., Schuller. I. K. (1984), *Thin Solid Films* 122. 183—189.

Koehler, J. S. (1970), *Phys. Rev. B* 2. 547—551.

Kortright, J B., Joksch, St., Ziegler, E. (1991), *J. Appl. phys.* 69; 168—174.

Kwo, J., McWhan. D. B., Hong, M., Gyorgy, E. M., Feldman, L. C., Cunningham, J. E. (1985), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 37, 509—515.

Lamble, G. M., Heald, S. M., Sayers, D. E., Ziegler, E. (1988), *Mater, Res. Soc. Symp. Proc.* 103, 101—107.

Lepêtre, Y., Ziegler, E., Schuller, I. K. (1987), *Appl, Phys. Lett.* 21, 1480.

Lowe, W. P., Geballe, T. H. (1984), *Phys, Rev. B* 29, 4961—4968.

Majkrzak, C. F. (1989), *Physica B* 156 & 157, 619—626.

Majkrzak, C. F., Cable, J. W., Kwo, J., Hong, M., McWhan, D. B., Yafet, Y., Waszczak, J. V., Grimm, H., Vettier, C. (1987), *J. Appl. Phys.* 61. 4055—5057.

Matsushita, T., Iida, A., Ishikawa, T., Nakagiri, T., Sakai, K. (1986), *Nucl. Instrum. Meth.* A246, 751—757.

Matthews, J. W. (Ed.) (1975), *Epitaxial Growth*. Orlando: Academic Press.

McKee, R. A., List, F. A., Walker, F. J. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 103, 35—40.

McWhan, D. B. (1985), in: *Synthertic Modulated Structures*: Chang. L. L., Giessen. B. C. (Eds.), New York: Academic Press. pp. 43—74.

McWhan, D. B., Gurvitch, M., Rowell, J. M., Walker, L. R. (1983), *J. Appl. Phys.* 54, 3886—3891.

Mei, J., Fernando, G. W. (1991). *Phys. Rev. Lett.* 66, 1882—1885.

Messier, R., Yehoda, J. E. (1985), *J. Appl. Phys.* 58. 3739—3746.

Mezei, F. (1976), *Commun. phys.* 1. 81—85.

Moreau, A., Ketterson, J. B., Mattson. J. (1990), *Appl. Phys. Lett.* 56. 1959—1961.

Moustakas, T. D., Koo, J. Y., Ozekcin, A. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 103. 41—46.

Movchan, B. A., Demchishin, A. V. (1969), *Fiz. Met. Metulloved.* 28. 653—660.

Nakayama, N., Moritani, I., Shinjo, T., Fujii, Y., Sasaki, S. (1990), *Phil. Mag.* A59. 547—567.

Newcomb, S. B., Boothroyd, C. B., Stobbs. W. M. (1985), *J. Microsc.* 140. 195—207.

Oguchi, T., Freeman, A. J. (1986), *J. Magn. Magn. Mater.* 54—57, 797—798.

Philofsky, E. M., Hilliard. J. E. (1969), *J. Appl. Phys.* 40, 2198—2205.

Rhead, G. E. (1989), *Int. Mater. Reviews* 34, 261—276.

Ruggiero, S. T., Barbee, T. W., Beasley, M. R. (1980), *Phys. Rev. Lett.* 45. 1299—1302.

Ruggiero, S. T., Beasley, M. R. (1985), in: Synthetic Modulated Structures: Chang. L. L., Giessen. B. C. (Eds.), New York: Academic Press, pp. 365—417.

Schuller, I. K. (1980), *Phys. Rev. Lett.* 44. 1597—1600.

Schuller, I. K. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 103. 335—341.

Sevenhans, W., Vanderstraeten, H., Locquet, J. P., Bruynseraede, Y., Homma, H., Schuller, I. K. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 103. 217—222.

Shih, W. -C. (1991), Ph. D. Thesis, University of Cambridge.

Shinjo, T. (1987), in: *Metallic Superlattices: Artificially Structured Materials*: Shinjo, T., Takada, T. (Eds.), Amsterdam: Elsevier. pp. 107—149.

Spiller, E. (1985), *Proc. Soc. Photo-Opt, Instrum. Eng.* 563, 367—375.

Spiller, E. (1989), *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* 1160, 271—279.

Spiller, E., Golub, L. (1989), *Appl. Optics.* 28, 2969—2974.

Spiller, E., Segmüller, A., Haelbich, R. -P. (1980), *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 342, 188—198.

Stobbs, W. M. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 103, 121—131.

Suntola, T. (1990), *Mater. Sci. Reports* 4, 261—312.

Thornton, J. A. (1977), *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7, 239—260.

Tsakalakos, T., Hilliard, J. E. (1983), *J. Appl. Phys.* 54, 734—737.

Tsakalakos, T., Jankowski, A. F. (1986), *Ann. Rev. Mater. Sci.* 16, 293—313.

Venables, J. A., Spiller, G. D. T., Hanbucken, M. (1984), *Rep. Prog. Phys.* 47, 399—459.

Vettier, C., McWhan, D. B., Gyorgy, E. M., Kwo, J., Buntschuh, B. M., Batterman, B. W. (1986), *Phys. Rev. Lett.* 56, 757—760.

Vook, R. W. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 103, 3—11.

Wang, S. C., Ehrlich, G. (1988), *Surf. Sci.* 206. 451—474.

Werner, T. R., Banerjee, I., Yang. Q. S., Falco, C. M., Schuller, I. K. (1982), *Phys. Rev. B* 26, 2224—2226.

Willens, R. H., Kornblit, A., Testardi, L. R., Nakahara, S. (1982), *Phys. Rev. B* 25, 290—296.

Wilson, L., Bienenstock, A. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 103, 69—78.

Wong, H. K., Wong, G. K., Ketterson, J. B. (1982), *J. Appl. Phys.* 53, 6834—6838.

Wong, J. (1981), in. *Glassy Metals I*: Güntherodt. H. J., Beck. H. (Eds.), Berlin: Springer. pp. 45—77.

Yasuoka, H. (1987), in: *Metallic Superlattices: Artificially Structured Materials*: Shinjo. T., Takada. T. (Eds.), Amsterdam: Elsevier. pp. 151—186.

## 一般阅读资料

Barbee. T. W., Spaepen. F., Greer. A. L. (Eds.) (1988), "Multilayers: Synthesis, Properties and Non-Electronic Applications", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* 103. (General References on Metallic Multilayers).

Chang. L.L., Giessen. B.C. (Eds.) (1985), *Synthetic Modulated Structures*. Orlando: Academic Press. (Structure, Synthesis, Electronic, Magnetic and Superconducting Properties of, and Diffusion in, Metallic Multilayers).

Hong, M., Wolf, S., Gubser, D. C. (Eds.) (1988), *Metallic Multilayers and Epitaxy*. Warrendale. PA: The Metallurgical Society, (General References on Metallic Multilayers).

Jin, B. Y., Ketterson, J. B. (1989), *Adv. Phys.* 38. 189—366. (Physical Properties of Metallic Multilayers).

Shinjo, T., Takada, T. (Eds.) (1987), *Metallic Superlattices: Artificially Structured Materials*. Amsterdam: Elsevier. (Characterization of Metallic Multilayers).

# 9　回复与再结晶

**John F. Humphreys**

Manchester Materials Science Centre, University of Manchester and UMIST.

Manchester, U.K.

（李　寰　译）

## 目　　录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $\boldsymbol{b}$ | 伯格斯矢量 |
| $C_1$，$C_2$，$C_3$ | 溶质浓度 |
| $d$ | 球状颗粒直径 |
| $D$ | 晶粒或亚晶粒直径 |
| $E_B$ | 晶界能 |
| $E_\theta$ | 小角晶界能 |
| $E_S$ | 形变金属的储存能 |
| $E_H$ | 大角晶界能 |
| $F_v$ | 体积分数 |
| $G$ | 剪切模量 |
| $\overline{G}$ | 晶粒长大速率 |
| $k_B$ | 玻尔兹曼常量 |
| $M$ | 晶界迁移率 |
| $\overline{N}$ | 形核速率 |
| $p$ | 作用于晶界上的力 |
| $P_z$ | 颗粒钉扎力 |
| $Q$ | 动能 |
| $Q_v$，$Q_B$ | 体积扩散的动能，晶界扩散的动能 |
| $r$ | 颗粒半径 |
| $R$ | 晶粒半径 |
| $S$ | 自扩散系数 |
| $t$ | 时间 |
| $T$ | 温度 |
| $T_c$ | 有序化温度 |
| $\gamma$ | 剪切应变，转角 |

| | |
|---|---|
| $\epsilon$ | 真应变 |
| $\theta$ | 角 |
| $\upsilon$ | 泊松比 |
| $\rho$ | 位错密度 |
| $\rho_G$ | 形变协调位错密度 |
| $\rho_S$ | 统计平均储存位错密度 |
| $\sigma$ | 流变应力 |
| HVEM | 高压电子显微镜 |
| ODF | 位向分布函数 |
| TEM | 透射电子显微镜 |

·p.374·

# 9.1 引　　言

晶体材料内部存在着位错、晶界或界面等缺陷，这使得晶体材料通常具有一定的自由能而使其在热力学上处于一种不稳定的状态。如果上述缺陷通过塑性变形或辐射而被引入，那么材料的能量将会增加。从热力学角度来讲，这些缺陷会自行消失，而实际上在温度较低时这些缺陷的迁移是非常缓慢的，因而它们在形变后仍然被保留下来。

如果我们将形变材料加热到高温或退火，那么材料中的缺陷可能会通过固态扩散而消失或以更低能量的方式排列。本章将主要介绍金属和合金的这种退火过程。

材料中的缺陷可以通过各种方式而被引入，这里我们只考虑因塑性变形而引入的缺陷。形变可以产生点缺陷和位错，但是点缺陷在低温下将会消失，因而对金属的力学性能通常不会产生影响。所以本章主要讨论变形金属中位错的退火行为。

金属材料的力学和物理性能与材料中的位错密度有关，所以材料的性能在塑性变形过程中将会发生变化。高温退火时，这些性能可能会因位错的重新排列和减少即回复而恢复到形变前的水平。微观结构的变化见图 9-1 (a)和(b)。类似的软化过程也可能在变形尤其是在高温形变过程中发生，这种动态回复在材料的蠕变和热加工过程中起着重要的作用。

回复通常只会使材料的性能得到部分恢复，这是因为位错结构没有完全消失，而是达到了一种亚稳态。再结晶是退火过程的继续，这使得在形变或回复结构中形成了无位错晶粒。这些晶粒逐渐长大并使原来的晶粒消失，形成具有低位错密度的新的晶粒结构［见图 9-1 (c)和(d)］。再结晶可能会在高温变形过程中发生，人们称之为动态再结晶。

虽然再结晶会使位错消失，但是材料中仍然含有热力学不稳定的晶界。进一步的退火可能导致晶粒长大，使得小晶粒消失，大晶粒长大，晶界呈现出一种低能形状。在一定条件下这种均匀的晶粒长大可能会使几个大晶粒选择性优先长大，这叫做异常晶粒长大或二次再结晶。

了解和控制再结晶对合金的机械加工尤为重要。金属的力学性能在很大程度上取决于晶粒的位错结构以及晶粒的位向或织构。这些微观参量与形变量、形变温度和随后的退火处理以及其它的材料和微观结构参量有关。晶粒尺寸和结构可以通过再结晶过程来控制。

·p.375·

在很多实际情况下控制晶粒尺寸显得非常重要。例如，通过减小晶粒尺寸可以提高钢的强度及韧性（见第 7 卷第 2 章）。然而，对于镍基高温合金，人们要增大晶粒尺寸以减小其蠕变速率。超塑性成型（合金在低应力下发生大应变变形）正在成为一种重要的新型材料成型的技术工艺（见第 6 卷第 9 章）。只有那些含有小于 1.0μm 以下晶粒尺寸的材料才具有超塑性，而要制备并保持这样小的晶粒尺寸则需要很高的技术。

织构的控制对于金属的冷作成型非常重要，一个重要的例子就是铝制或铁制饮料罐的深延（见第 10 章第 10.3.1 和 10.3.2 节）。退火处理可以使金属产生织构，用于制备

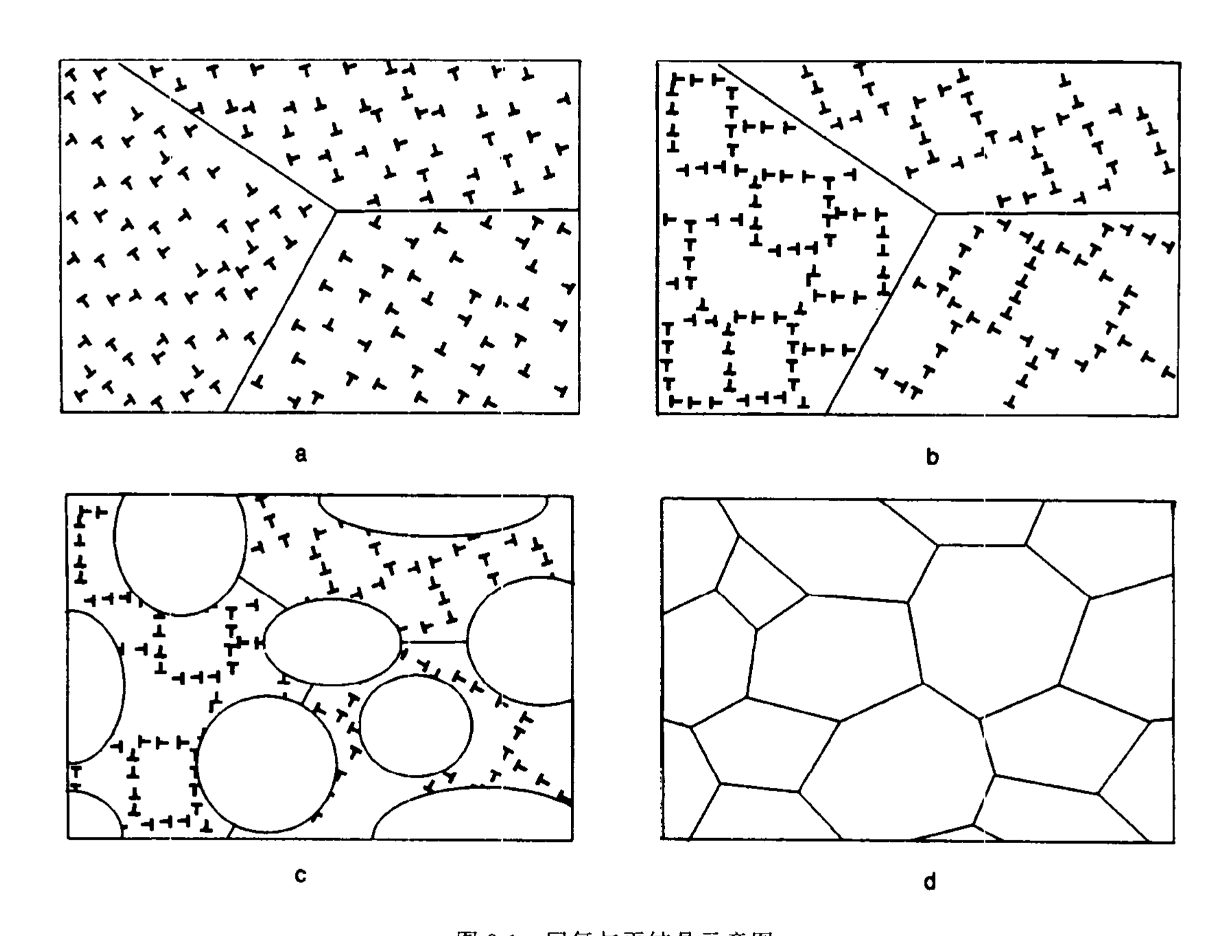



图 9.1 回复与再结晶示意图

(a) 形变后的微观结构；(b) 回复后的微观结构；(c) 部分再结晶；(d) 完全再结晶

变压器磁心的 Fe-Si 合金的磁性性质就是通过这种方法获得的（见第 10 章第 10.3.5 节）。

·p.376·

# 9.2 形 变 态

形变材料的性质对于确定材料的退火行为至关重要，这是因为形变储能为回复与再结晶提供驱动力，同时形变材料的微观结构决定着再结晶机制。可见，对再结晶过程的了解完全取决于对形变状态的了解。

## 9.2.1 冷加工后的储存能

使金属变形所消耗的功约大部分以热的形式被释放了，只有约 1%的功以位错和点缺陷的形式被储存下来。金属的塑性变形量与可动位错的数量以及位错运动的距离有关。然而，在单晶体中，位错的储存取决于位错的缠结，而这很难用第一定律来预测，进而使加工硬化理论公式化。对于小变形金属和大变形的冷轧金属，统计平均储存位错密度（$\rho_S$）通常分别为 $10^{12}m^{-2}$和 $10^{16}m^{-2}$。如果金属因非变形第二相颗粒的存在而发生了非均匀变形，那么塑性错匹将产生附加的形变协调位错［Ashoy（1970）给出的 $\rho_G$］。

这些位错的密度取决于应变量及颗粒的尺寸、形状和间距。例如，对于体积分数为 $F_v$ 直径为 $d$ 的球状颗粒，Ashby 给出了 $\rho_G$ 的表达式：

$$\rho_G = 8F_v\gamma/\boldsymbol{b}d \tag{9-1}$$

式中 $\boldsymbol{b}$ 为伯格斯矢量，$\gamma$ 为切应变。当体积分数较大或颗粒尺寸较小时，算得的形变协调位错密度可能比统计平均储存位错密度 $\rho_S$ 大得多。然而，实际上，形变协调位错密度可能会因动态回复而被显著降低，即使在室温下也是如此。

同样地，大角度晶界也会导致不均匀变形，进而产生形变协调位错（Ashby, 1970）。

单位长度位错线的能量可近似地表示为 $Gb^2$，其中 $G$ 为切变模量。于是，形变金属的储存能（$E_S$）可以近似地表示为

$$E_S = Gb^2(\rho_G + \rho_S) \tag{9-2}$$

大变形金属的储存能大约为 $10^5 J \cdot m^{-3}$。可以看出，它比相变能小得多，大约只是金属融解热的 0.1%。

### 9.2.2 形变后金属的显微组织

·p.377·

形变金属的退火行为不仅与材料中的位错数量有关，而且与位错的分布——显微组织的均匀性有关。我们将在后面讨论到，再结晶开始于材料中显微组织不均匀区域，所以，位错分布很均匀的材料不可能像具有相同的位错数量而分布不均匀的材料那样在退火过程中发生再结晶。再结晶晶粒及其取向的分布与再结晶开始的部位，如晶界、剪切带、第二相颗粒等有关。在后面各节中我们将详细讨论形变后金属的显微组织对退火行为的影响。

## 9.3 回　　复

在详细讨论回复之前，我们应该注意到，回复与再结晶是相互竞争的过程，它们的驱动力都是形变状态下的储存能。一旦再结晶开始，形变亚结构消失，那么回复就不会发生。因此，回复的程度取决于再结晶的难易程度。相反，因为回复会降低再结晶的驱动力，所以大量的回复可能会影响再结晶动力学。

在回复过程中，很多物理和力学性能会发生变化，所以回复可以很方便地通过各种实验方法，如硬度或电阻，间接地测得。通过量热法测定储存能为回复的测量提供了最为直接的方法，其中现代高敏差热计已被广泛应用（见第 2A 卷，第 6 章）。因为形变材料中的储存能很少，所以回复与再结晶的热量测量只适用于在实验温度范围内不发生相变的材料。由于过去对材料的特性认识不足，现在人们认为储存能的早期测量结果是值得怀疑的。

图 9-2 引自 Schmidt 和 Haessner 的工作[引自 Schmidt 和 Haessner(1990)的工作]，该图表示出了 77K 下发生变形的高纯铝在退火过程中各种性能与退火温度之间的关系。图中 200K 处的峰位对应于点缺陷的回复，260K 处的峰位对应于再结晶。从图中未发现因位错回复而引起的峰的分离。这可能是由于高纯铝的再结晶温度很低而未发生再结晶之

前的位错回复，或是由于对应于位错回复的峰位与对应于再结晶的峰位很靠近而未能测出。另外，我们将图 9-2 中由测热法得到的数据与由其它方法得到的数据作了对比。

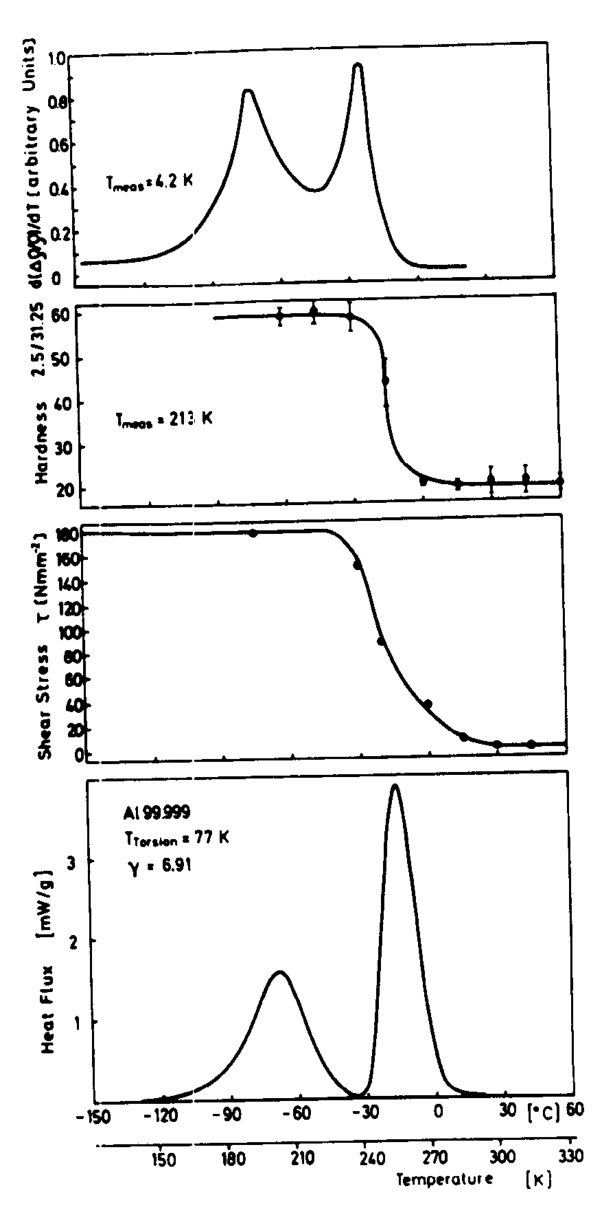



图 9-2　77K 下发生 6.91% 变形的纯铝的差分等时电阻、硬度以及流变（剪切）应力与退火温度之间的关系（引自 Schmidt 及 Haessner，1990）

·p.378·

虽然密排六方金属的单晶体可以在一个滑移系上发生大应变变形，并且在这种情况下原来的结构和性能可以通过回复得到完全的恢复，但是完全的回复通常只能在小变形试样中发生。人们通常发现，变形程度越大，可恢复的性能变化的比例越小，这是因为在大应变情况下，再结晶更为容易。图 9-3 表示变形铁的退火曲线。可以看出，在高温下回复更为彻底。

材料本身的属性也决定着回复的程度。一个最重要的参量之一就是层错能，它通过影响位错分解的程度来决定位错攀移的速率。在层错能低的金属中，如铜、黄铜以及奥氏体不锈钢，攀移很困难。因而在再结晶之前，很少或者没有位错结构或力学性能的回

复发生。然而，在层错能高的金属中，如铝和α-铁，攀移很迅速，因而可能会发生显著的回复（见图9-3）。

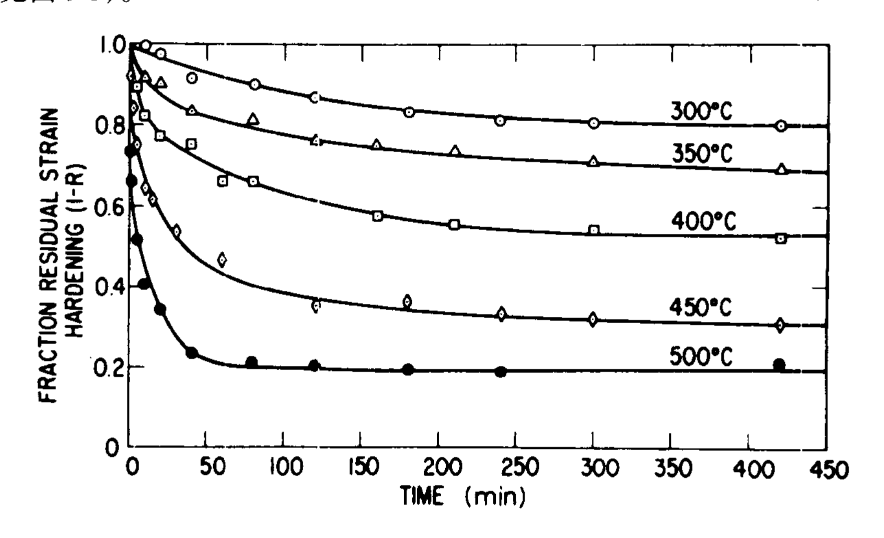



图 9-3　237K 下 5%预应变后铁的等温回复（Leslie 等，1963）

### 9.3.1　位错回复的基本机制

回复过程中材料的储存能会因位错的运动而降低。位错运动涉及两个重要过程，即位错的相消及位错重排成低能量形状。这两个过程通过位错的滑移、攀移和交滑移来实现。

·p.379·

图 9-4 为含有刃型位错的晶体的示意图。位错的弹性应力场对位错将施加力的作用

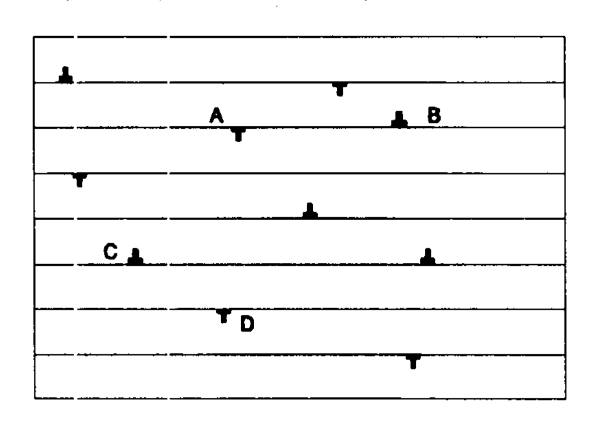



图 9-4　含有刃型位错晶体的示意图

（如 Hull和 Bacon，1984）。这些力的作用方向将取决于伯格斯矢量和位错的相对位置。例如，同一滑移面上的异号位错，如 A 位错和 B 位错，可能会通过滑移而相消。这一过程即使在低温下也能发生，它使得在变形过程中降低位错密度并导致动态回复。在相互平行的滑移面上伯格斯矢量彼此反向的位错，如 C 位错与 D 位错，可以通过滑移和攀移而相消。攀移需要热激活，所以只能在高温下发生。形状相同的螺型位错可以通过交滑移使位错相消以实现回复。这一过程可在低温下层错能高的材料中或者在高温下层错能低的材料中得以实现。

图 9-4 所示晶体中位错的伯格斯矢量类型只有一种，并且两种符号位错的数量相等。所以，该晶体可能会通过位错相消而发生完全回复。如果在变形过程中所产生的两种符号位错的数量不相等［见图 9-5(a)］，那么剩余的位错将不会通过相消而消失［见图 9-5（b）］。退火时，这些剩余位错将以规则排列或小角度晶界等低能量形状的形式排列。图 9-5（c）所示的排列是最简单的一种。图 9-5 所示的位错反应过程由 Cahn

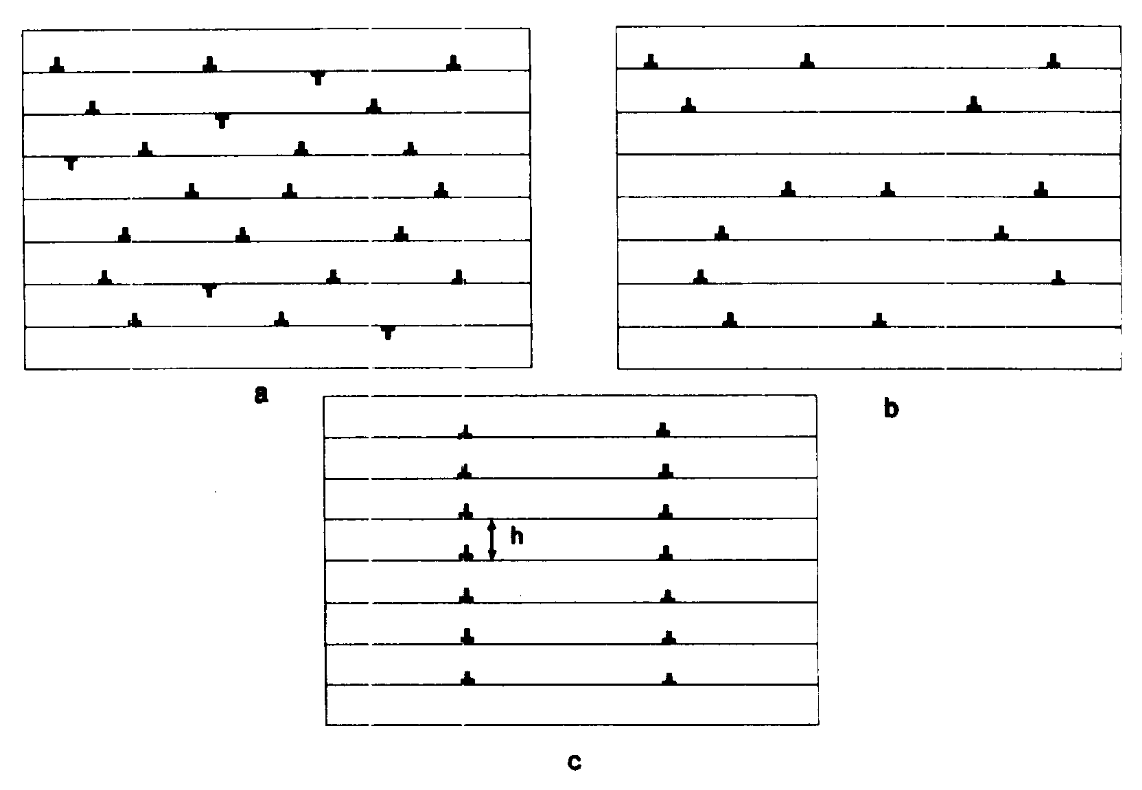



图 9-5　所含两种符号刃型位错数量不等的晶体的回复

（a）形变态；（b）位错相消后；（c）剩余位错重排成小角度倾侧晶界。晶界两侧晶面的位向差未知

（1949）最先描述过，人们常称之为多边化，剩余位错则形成倾侧晶界。如果位错（伯格斯矢量为 $\boldsymbol{b}$）的垂直距离为 $h$，那么晶界两侧晶体的位向差 $\theta$ 可以写成：

$$\theta = \boldsymbol{b}/h \tag{9-3}$$

晶界能 $E_\theta$（Shockley 及 Read，1950）可以表示为

$$E_\theta = E_0\theta(A - \ln\theta) \tag{9-4}$$

式中 $E_0 = Gb/4\pi(1-\upsilon)$，$A = 1 + \ln(\boldsymbol{b}/2\pi r_0)$，$r_0$ 为位错中心的半径，常取为 $b$。

由（9-4）式可知，倾侧晶界的能量随着位向差 $\theta$ 的增加（$h$ 的减小）而增加（见图 9-6）。但是，从图 9-6 可以看出，单位位错能量随着位向差 $\theta$ 的增加而减少。可见，在回复过程中存在着形成少量位向差较大的晶界的驱动力。

·p.380·

在一般情况下，具有二个或二个以上柏氏矢量的位错发生反应产生作用形式二维网络，该网络的特性取决于相关位错之类型。例如，以方形位错网络形式存在的扭转界可以由两组具有正交伯格斯矢量的螺型位错形成。有关形成小角晶界的反应方面的详细内容可以查阅有关位错理论的教科书（如 Hull 及 Bacom，1984）。

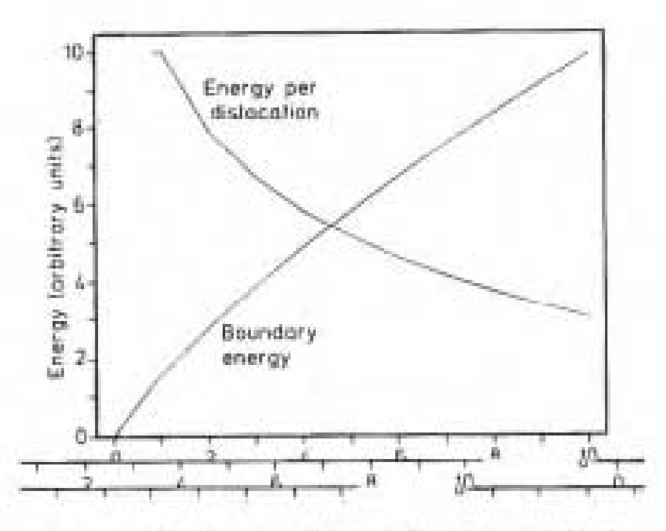



图 9-6　倾侧晶界能和单位位错能与位向差的关系

## 9.3.2　亚晶粒的形成

在经受大应变变形的多晶体材料中，因变形和随后退火而产生的位错结构比图 9-5 所示的简单形式要复杂得多，这是因为材料中存在着多种类型柏氏矢量的位错。

在具有中等或高层错能的合金中，位错在形变后通常以三维胞结构的形式排列，胞壁由复杂的位错缠结构成，胞的形状和尺寸与材料和应变有关。图 9-7（a）所示的透射

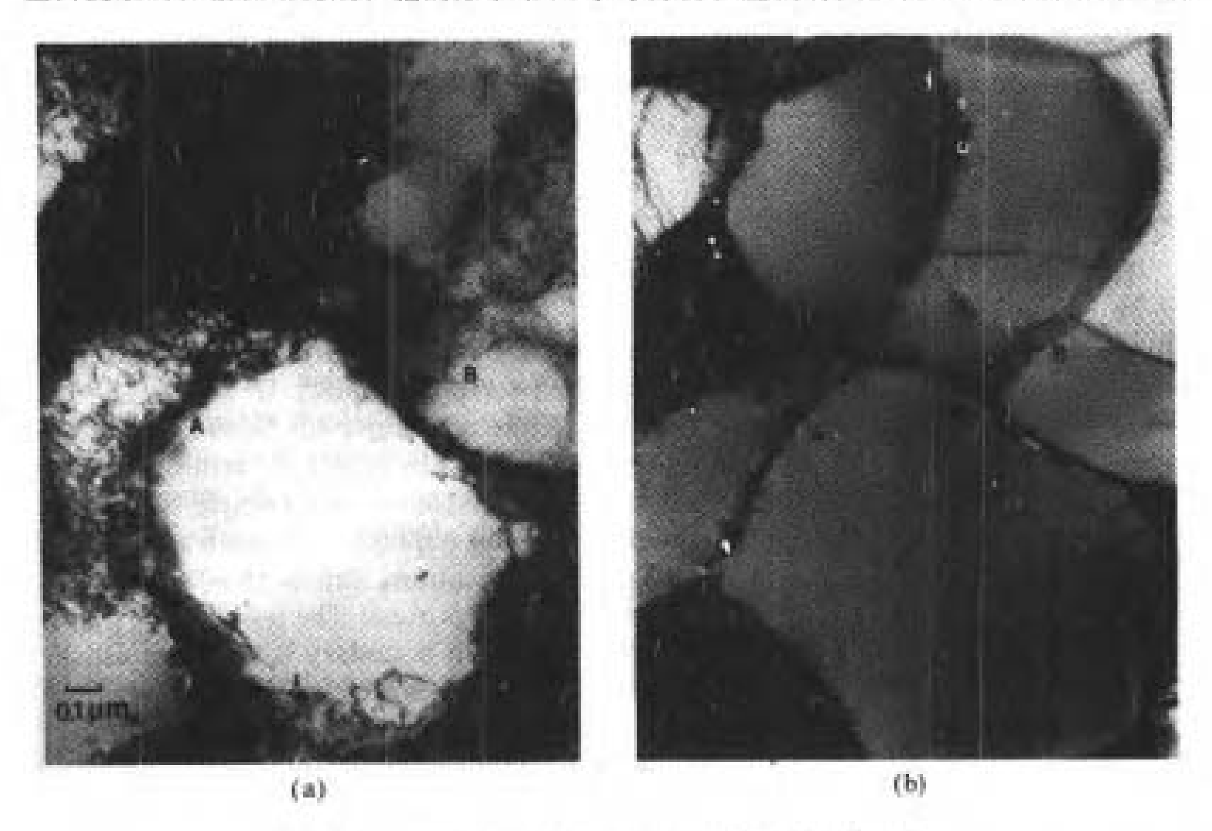



图 9-7　10%形变铝和原位退火后铝的高分辨电镜照片

（a）形变后的位错结构；（b）500K 下 2min 退火后同一区域的位错结构

电镜照片为形变铝中直径约 1μm 的等轴胞结构。对试样进行退火，可以在高分辨电镜

下对回复过程直接进行原位观察。图 9-7 (b)为退火后图 9-7(a)所示区域的位错结构。从图中可以看出，胞壁的位错缠结有很大变化，如 A 处胞壁变成更为规则的位错网络或小角晶界，另外，胞间的位错数量减少了。位错胞变成了亚晶粒。

·p.381·

上述这种位错重排在层错能低的金属中通常是观察不到的，如铜或不锈钢。这是因为再结晶在大量的回复能够发生之前发生。然而，如果再结晶因细小弥散第二相颗粒的存在而开始，那么回复将在足够高的高温下发生，进而导致亚晶粒的形成（Humphreys 及 Martion，1967）。

### 9.3.3 亚晶粒长大动力学及其机制

图 9-7 (b)所示的回复亚结构的储存能仍然比完全再结晶材料的储存能高，它可以通过亚结构的粗化而进一步降低。亚结构的粗化会导致材料中小角晶界总面积的减小。另外，正如前面所讨论的，大角晶界的形成可使位错能降低。

·p.382·

因为回复过程在再结晶形核中起着重要的作用，所以人们对回复机制颇感兴趣。目前，人们已就亚结构的粗化提出了两种机制——亚晶界迁移和亚晶界转动。

#### 9.3.3.1 亚晶界迁移

图 9-7 (b) 所示的亚晶结构拓扑学上非常类似于一个泡沫，其结点受到与表面张力相类似的力的作用。所以，在图 9-8 所示的二维情况下，三晶结点 A 受到了来自晶界 $F_1$，$F_2$ 和 $F_3$ 的力的作用。如果晶界比能相等，那么当晶界间夹角为 120°时三晶结点将

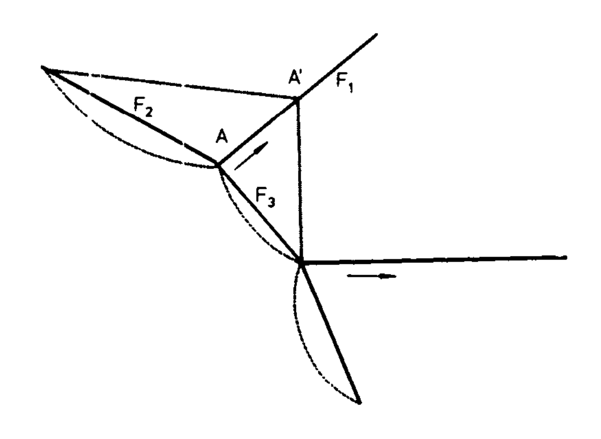



图 9-8 小角晶界的迁移

处于平衡状态。因此，晶界被迫变成弯曲（点划线），并将趋于向箭头方向移动以减小它们的长度。于是结点将随之移动，当达到某一位置 A′时晶界伸直（虚线）并成 180°夹角，此时结点变得稳定。这一过程与大角晶界的迁移极为相似，我们在 9.6 节已作了详细的讨论。通过上述这种 Y 型连接迁移，结点将移动，小的亚晶粒将被大的亚晶粒所吞食，并且平均亚晶粒尺寸将会增大。因为小角晶界能取决于相邻亚晶粒间的位向差[见公式 (9-4)]，所以平衡时晶界间夹角通常不是 120°。

小角晶界移动的速度（$v$）可以表示为

$$v = Mp \tag{9-5}$$

式中 $p$ 为净驱动力，$M$ 为晶界可动性。

虽然图 9-5 所示类型的简单倾侧晶界能够通过滑移进行迁移，但是小角晶界的移动通常需要位错的攀移和滑移，因此是一种热激活过程。于是，小角晶界的可动性常常由下列公式表示：

$$M = M_0\exp(-Q/k_B T) \tag{9-6}$$

式中 $M_0$ 是一个与材料及晶界特征有关的常数，$Q$ 为晶界迁移的激活能。有人发现（Viswanathan 及 Bauer，1973），对于铜小角晶界的激活能比大角晶界的激活能高得多。

我们知道，小角晶界的固有可动性与晶界的类型及晶界间的位向差有关。对称倾侧晶界的可动性很高，并且可能会在较低的温度下发生晶界迁移，其原因我们已在前面讨论过（Parker 和 Washburn，1952）。然而，其它类型的小角晶界的可动性相对来讲则较低。有人发现（Viswanathan 和 Bauer，1973），在铜中，对于位向差大于 2°的晶界，其可动性随着位向差的增大而增大，而激活能则随之降低。在同一种材料中，小角晶界的可动性要比大角晶界的可动性小几个数量级。我们可以对上述这些效应做如下定性的解释。我们知道，晶界的迁移需要原子的扩散，而原子的扩散在晶体的受扰区是最容易实现的。与较大位向差的晶界相比，具有较低位向差的晶界有间距较大的位错，因而具有较小的受扰区及较低的扩散系数。

·p.383·

有人（Li，1966；Sandstrom，1977）对因晶界迁移而引起的亚晶粒长大的动力学作了数值模拟，发现与大角晶界的长大相类似。在 Sandstrom 的模型中，晶界能保持不变，所得到的抛物线型长大法则可以表示为

$$D^2 = D_0^2 + Kt \tag{9-7}$$

式中 $D_0$ 为初始亚晶粒直径，$K$ 为与温度有关的常数，$t$ 为时间。

Dillamore 等人（1972）得出了一个与公式（9-7）形式相同的模型，它起初是由 Hillert（1965）为晶粒长大而推导的。

虽然更准确的模型有了一定的发展，它们考虑了晶界能的变化以及亚晶粒尺寸的分布，但是上述亚晶粒长大动力学的实验证据还很有限（Varma，1986）。

9.3.3.2　亚晶粒的聚集与转动

Li（1962）提出了一种回复机制。他认为，亚晶粒可能会通过扩散过程而发生转动，直到相邻的亚晶粒具有相同的位向为止。于是两个相连接的亚晶粒聚集成为一个更大的亚晶粒而不发生晶界迁移，其驱动力因晶界能的减小而增大。图 9-9 示意地表示出了该过程。考虑两个相邻的小角晶界，晶粒在这一方向发生转动以增大大角晶界（AB）的位向差而减小小角晶界（BC）的位向差。从公式（9-4）及图 9-6 可以看出，晶界能的变化 $dE_\theta/d\theta$ 随着晶界间位向差的减小而增大。因此，从能量的角度考虑，这对发生转动是有利的，它可以降低晶界 $BC$ 的位向差而提高晶界 $AB$ 的位向差，进而导致最终的聚集。Li（1962）分析了亚晶转动的动力学，表明聚集所需的时间（$t$）可以用下式表示：

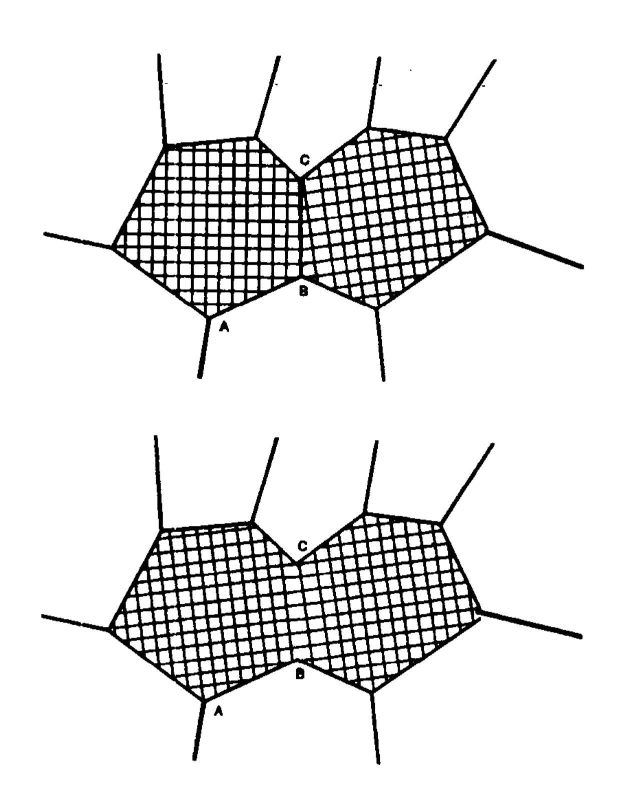



图 9-9 亚晶界转动与聚集模型（Li，1962）

$$t = \frac{D^2 k_B T}{3SE_0 b^3 j} \tag{9-8}$$

式中 $E_0 = Gb/4\pi\ (1-\upsilon)$，$j$ 为割阶密度。

从热力学角度讲，晶粒聚集是可能的，但是对其实际上是否能够发生仍存在着争议。将测量的亚晶粒长大动力学与两种理论（Smith 及 Dillamore，1970）的预测进行对比，发现铁中亚晶粒转动慢几个数量级而无法说明亚晶粒的长大。然而，由于两种理论模型的动力学均未得到充分的证明，所以还不能将上述结果作为定论。

·p.384·

聚集的实验证据还没有被明确接受（例如，见 Doherty，1978）。人们已经做过两种实验：(a) 透射电镜下薄膜退火的直接观察和 (b) 将体材料退火后进行透射电镜的事后观察。

(a) 原位高分辨电镜观察

原位高分辨电镜观察这种方法是令人怀疑的，因为发生于薄膜中的事件不一定真实反映体材料的行为。大多数这种实验，尤其是那些研究再结晶机制的实验已经发现了亚晶粒迁移的确切事实（例如 Ray 等，1975，Bay 和 Hansen，1979，Humphreys，1977），但是没有找到亚晶粒转动的事实。

有人在高温下对形变的 Al-6wt% Ni 作了原位高分辨电镜观察（Chan 和 Humphreys，1984），发现了亚晶粒转动的事实。这种合金含有弥散的第二相颗粒，它们在高温下粗化但未溶解。退火时，亚晶粒形成［见图 9-10 (a)］，并且在较低的退火温度下亚晶粒通过亚晶界迁移长大，长大速率受第二相颗粒的粗化所控制（这一现象的讨论见下文）。然而，当温度超过 550℃时，发生了亚晶粒再取向。在晶界 $x$ 处可以看到亚晶界位错浓



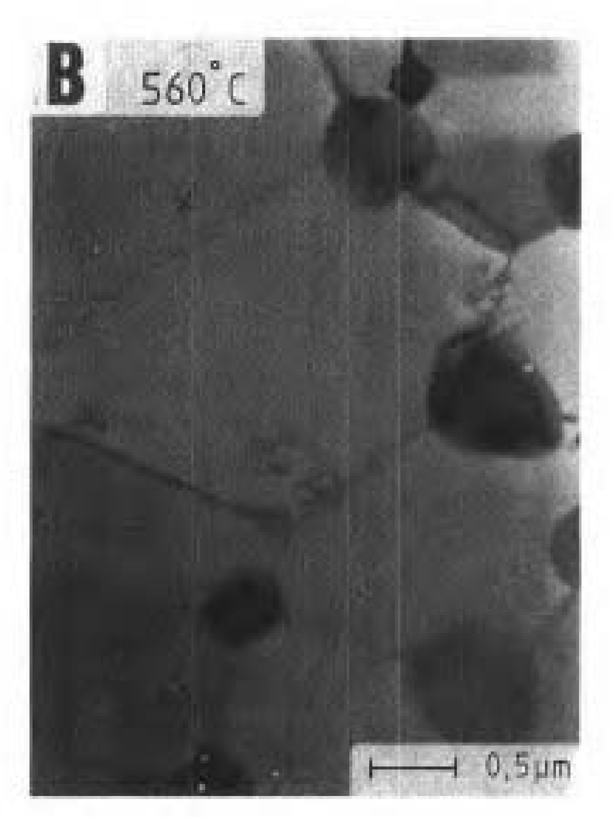



图 9-10 Al-6%Ni 薄膜原位退火过程中亚晶粒转动的高分辨电镜观察（Chan 和 Humphrey，1984）

度发生变化的事实［见图 9-10（b）］。另外，再取向前后晶界取向的测定表明，亚晶粒明显的变化是因为相对取向的变化而不是因为任何外界因素，如薄膜的弯曲。

上述实验表明，亚晶粒发生了转动。但是应该强调的是，它是在高温下发生的。在更高的温度下会发生亚晶界迁移，所以关于在相对低的温度下可发生完全回复的看法是值得怀疑的。另外，所观察到的亚晶粒转动很可能是薄膜效应，而再取向对于二维亚晶粒更为容易，这是因为位错可以很容易地运动到自由表面。

（b）来自退火体材料的证据

该方法的难点在于它只可以观察到事件发生前后的结构，因而由此方法获得的证据是间接的。聚集发生时人们通常可观察到一个含有小角晶界的大的亚晶粒的微观形貌，并在聚集过程中小角晶界渐渐消失。这样的结构人们已经发现很多（例如，Hu，1962；Faivre 及 Doherty，1979；Jones 等，1979）。这样观察的问题是，在变形过程中亚晶粒或胞结构连续地形成和再形成，使得新的亚晶界经常在旧的亚晶粒内形成。

·p.385·

因而，在已形成的亚晶粒内部尚未完成形成的小角晶界的微观形貌可能表现为一个晶界正在消失而另一个晶界正在形成。Doherty（1974）指出，在大角晶界附近，亚晶粒转动的驱动力最大，并且人们已经在大角晶界附近观察到了聚集的发生（Faivre 和 Doherty，1979；Jones 等，1979）。Jones 等人（1979）的观察表明，小角晶界中的位错间距随着晶界逐渐接近大角晶界而增大（图 9-11），这与聚集模型相符。

总之，大多数的观察表明，亚晶粒长大的一个重要机制就是通过晶界迁移而长大。作者认为，将亚晶粒转动作为体材料的一个退火机制仍有待研究。

·p.386·

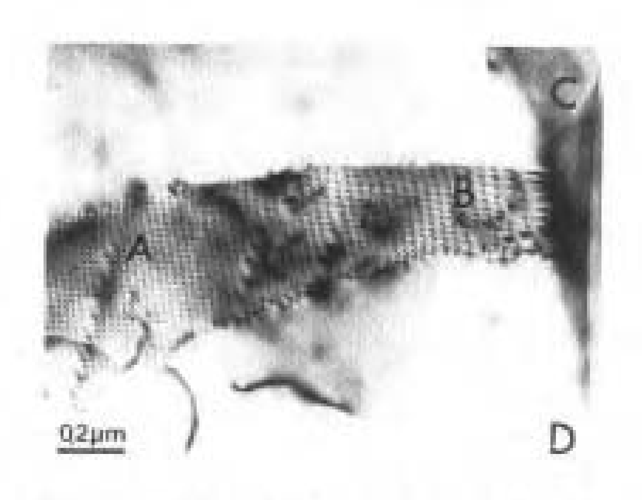



图 9-11 退火铝的透射电镜观察，表明小角晶界 AB 中的位错间距随着晶界 AB 逐渐接近大角晶界 CD 而逐渐增大（Jones 等，1979）

### 9.3.4 扩展回复

前面讨论过，冷加工金属退火时，可能发生亚晶粒的长大。大多数情况下，在发生大量的亚晶粒长大以前，再结晶将会停止。然而，如果再结晶受到阻碍，如通过在亚结构上形成沉淀相粒子，那么可能会发生更多的亚晶粒的均匀长大，其长大动力学受粒子的粗化所控制。Hornbogen 等人首先在 Al-Cu 合金中对此作了研究（例如 Koster 和 Hornbogen，1968；Hornbogen，1970），示意图见图 9-12。图 9-10（a）的显微组织就表明了这一过程。随着这一过程的继续，亚结构的范围就可能与正常的晶粒结构相比拟了。Hjelen 等人（1990）在轧制铝的织构成分内观察到了类似的回复过程。这一过程被称之为连续再结晶或原位再结晶。然而，观察表明，所产生的晶界并不是大角晶界，而且该过程显然是一种回复过程，它没有因再结晶的开始而终止，因而有人建议该过程应该定义为扩展回复，这里我们采用了这个更为合理的术语。

### 9.3.5 回复对机械性能的影响

随着位错密度的降低和亚结构的粗化，材料的强度将会降低。图 9-3 表示出了铁的这种变化关系。McElroy 和 Szkopiak（1972）在他们的评论中给出了更多关于回复对强度影响的例子。

材料的强度主要取决于两个因素，一个是固有强度（$\sigma_i$），它是无位错材料的强度，另一个是亚结构强度（$\sigma_S$）。如果我们作这样一个未得到证明的假设，即这两个因素是线性叠加的，那么材料的流变应力可以表示为

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_S \tag{9-9}$$

我们在前面已经讨论过，退火过程中亚结构的变化是很复杂的，因而很难对 $\sigma_S$ 作出恰如其分的估计。McElroy 和 Szkopiak（1972）以及 Thompson（1977）曾对此作过详细的讨论。

·p.387·

对于很多变形金属，$\sigma_S$ 与位错密度（$\rho$）有下列关系：

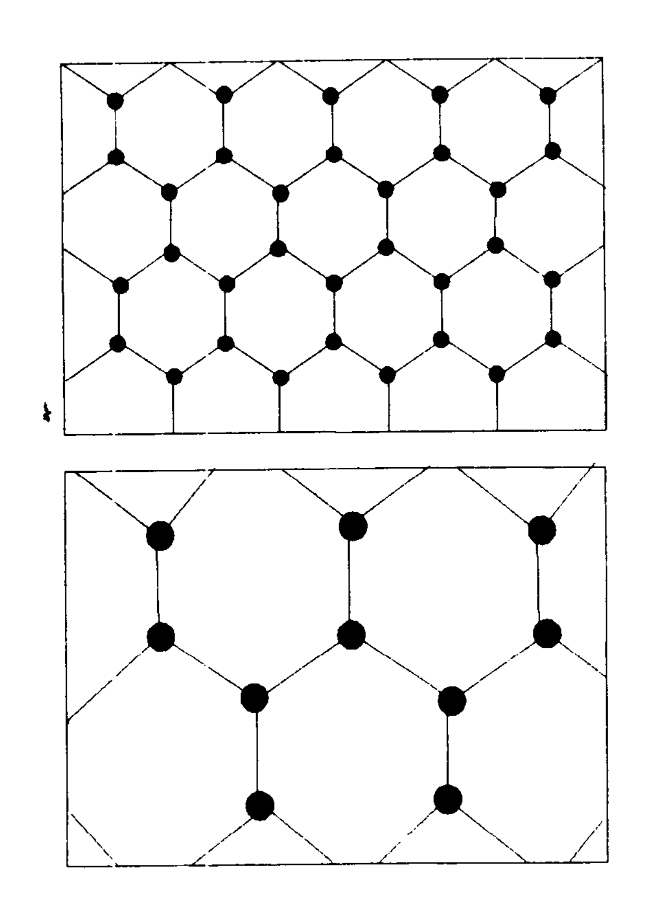


图 9-12 由第二相粒子的粗化所控制的扩展回复

$$\sigma_S = 2Gb\sqrt{\rho} \tag{9-10}$$

式中 α 为一常数，常取 0.5。

这一关系适用于位错分布相对均匀的情况，当位错以网络式缠结形式存在时，结果有失准确。

形变态结构常常由自由位错和缠结位错网络组成，它们形成了胞结构边界［图 9-7(a)］。回复过程中，自由位错逐渐消失，位错胞变成亚晶粒。这里最重要的参量是位错胞或亚晶粒尺寸（$d$）。

一般地，$\sigma_S$ 与 $D^{-m}$成正比，其中 $m$ 为常数。于是，材料的强度可以表示为

$$\sigma = \sigma_I + kGbD^{-m} \tag{9-11}$$

式中 $k$ 为常数。

当回复过程中亚晶粒尺寸增加时，材料的强度降低。然而，在回复过程中存在着从式（9-10）到式（9-11）的转化，所以这种关系的应用可能存在问题。

常数 $m$ 取决于材料及亚晶粒的完整性。对于胞结构，$m$ 常取 1/2，此时式（9-11）类似于 Hall-Petch 关系。但是，对于常数 $k$，亚晶粒的 $k$ 值比晶粒的小。对于回复后的亚晶粒，常数 $m$ 常常接近 1。

另一个问题是亚晶粒墙的强度可能与位向差（$\theta$）的大小有关，而位向差可能取决于变形量及其类型，并且在回复过程中不为常数。

由上面的讨论可知，在回复过程中材料的强度随着位错密度的降低和亚晶粒尺寸的

增加而降低。然而，到目前为止还不能对回复过程中材料强度的变化作完全定量的描述。

## 9.4 单相合金的再结晶

从时间和空间的角度讲，回复是一个相对均匀的过程。考虑到比亚晶尺寸更大的区域，则试样的大部分区域正在以同样的方式发生着变化。回复随着时间的增加逐渐地进行，没有确切的起点和终点。

相比之下，再结晶包括在试样的一定部位形成无应变晶粒以及随后的长大，从而使形变的或回复的显微组织逐渐消失［图 9-1（c，d)]。在任何时候显微组织都可分为再结晶区和非再结晶区，随时间的延长，整个试样逐渐变成了完全再结晶。

形变态显微组织的再结晶常被称为初始再结晶以有别于过度晶粒长大过程，该过程可能发生于完全再结晶的材料中，有时人们叫它二次再结晶（9.6.3 节)。“再结晶”确切的含意是初始再结晶。

再结晶分为两个阶段，再结晶形核即新晶粒的形成和再结晶过程中晶粒的长大。对于任何一个新的晶粒，这两个过程连续地发生。在整个试样中，形核与长大发生于再结晶的全过程。可见，再结晶动力学从表面上看与相变动力学相同。

·p.388·

### 9.4.1 再结晶过程中的驱动力和阻力

正在向形变基本中长大的再结晶晶粒的晶界承受着各种力（$p_i$）的作用，它们或者促进再结晶或者阻碍再结晶。这些力作用于晶界平面的法线方向。净力（$p$）为 $\sum_i p_i$，晶界以由式（9-5）给出的速度运动。Stüwe（1978）已就作用于晶界上的力作了详细解释。

#### 9.4.1.1 驱动力

我们曾经在 9.2.1 节讨论过，由位错所产生的储存能为 $\rho Gb^2$，它为再结晶提供驱动力。所产生的再结晶驱动力可近似地表示为

$$p_1 = \rho Gb^2 \tag{9-12}$$

对于严重变形的金属，其位错密度通常为 $10^{15}\text{m}^{-2}$，$Gb^2$ 为 $10^{-8}$N，可得初始再结晶的驱动力约为 10MPa。

#### 9.4.1.2 晶界曲率

当我们考虑一个正在向形变结构中生长的半径为 $R$ 的新的球状小晶粒时，我们必须考虑由具有比能 $E_H$ 的大角晶界的曲率所产生的反向力。晶粒缩小时，晶界面积减小，能量降低。作用于晶界上的阻力可表示为

$$p_2 = 2E_H/R \tag{9-13}$$

当晶粒长大的驱动力很低时，这个力对于再结晶后的晶粒长大非常重要（9.6 节)，而在再结晶的初期阶段，这个力是唯一起重要作用的力。

当晶界能为 $0.5Jm^{-2}$时，由上面讨论的驱动力我们发现在 $R$ 约为 $1\mu m$ 时 $p_2$ 等于 $p_1$。可见，晶粒尺寸小于 $1\mu m$ 时，将不存在再结晶净驱动力。

在合金的再结晶过程中，因溶质或第二相粒子而产生的其它阻力对再结晶可能会产生很大的影响，这些我们将在后面讨论。

### 9.4.2 初始再结晶动力学

随着时间的延长，再结晶的进程通常用材料再结晶的分数（$X$）与时间的关系曲线来表示。该曲线通常具有特有的 $S$ 形，示意图见 9-13。从图中可以看出，再结晶开始前存在一个孕育期，随后再结晶速率增大，最后再结晶速率又减小。

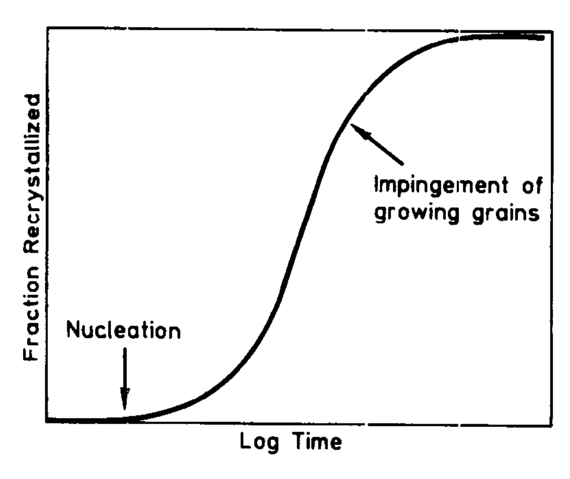



图 9-13 时间对再结晶分数的影响

·p.389·

很多转变反应也都具有这种类型的曲线（例如 Shewmon，1969），并可以按组元形核和长大过程来加以描述。形核速率为 $\overline{N} = dN/dt$，晶粒向形变材料内生长的速率为$\overline{G}$。球状晶粒的体积按其直径的立方而变化，并且再结晶分数随时间的延长迅速增加。然而，新晶粒最终将相互接触而使再结晶速率降低，并且当材料再结晶分数 $X$ 接近 1 时再结晶速率趋近于 0。

综上所述，我们可以得出下列动力学方程：

$$X = 1 - \exp(-Bt^k) \tag{9-14}$$

这就是人们所熟知的 Avrami（1939）或 Johnson-Mehl（1939）方程。

常数 $B$ 和 $k$ 与模型本身有关。例如，它们与再结晶过程中形核与长大速率如何变化以及晶粒生长的形状有关。用这一方程可以对再结晶作简略的描述。但是，人们常常发现，方程中的常数与物理参量没有明确的关系，而且该方程不能用以揭示再结晶的机制和细节。实验表明，该方程很少与实际相符。这是因为再结晶过程极为复杂，因而难以用含两个变量的方程来描述。特别是，储存能分布的不均匀性（Ryde 等，1990）以及形核的不均匀性（Doherty 等，1986）使得实际情况与 Avrami 动力学所描述的情况之间存在显著差异。最近，Vandermeer 和 Rath（1990）提出了一个改进的唯象模型，它可以从动力学数据的分析中为再结晶微观变化过程提供信息。

### 9.4.3 再结晶速率

再结晶是一个热激活的过程，所以退火温度对再结晶速率有很大影响，确定温度对形核和长大速率的影响可以用以测定这些过程的激活能。然而，这难以从原子的角度来加以理解。图 9-14 表示出了退火温度对铜的等温再结晶动力学的影响。对于等时退火材料，根据再结晶温度可以很方便地测定出再结晶的难易，这里的再结晶温度是指在固定的时间内（如 1h）发生完全再结晶或一半发生再结晶的温度。

试样的加热速率对退火温度也有影响。快速加热过程中，回复不易发生，再结晶驱

动力大，因而再结晶发生迅速。

形变量和形变类型影响再结晶速率，这是因为形变可以改变储存能的量和有效形核数。应变量对再结晶也有影响。存在一个最小应变量，通常为百分之几，低于它时再结晶将不会发生。高于这个应变时，再结晶速率增大，当应变增大到真应变的 2—4 倍时，再结晶速率达最大值。

·p.390·

初始晶粒尺寸可能影响形变态的储存能以及形核位置的数量（见 9.4.5 节），并且发现，细晶材料比粗晶材料再结晶更为迅速（见图 9-14）。

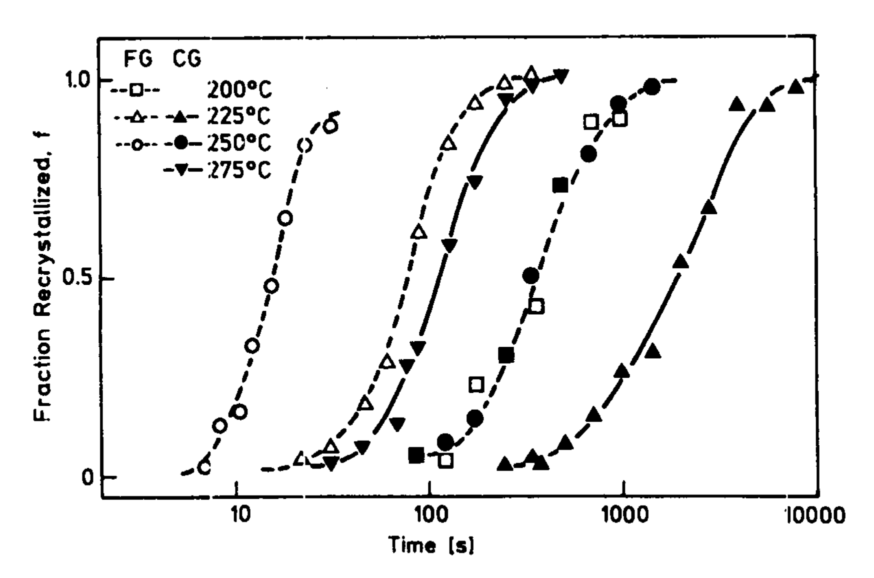



图 9-14 温度和初始晶粒尺寸对铜的再结晶动力学的影响，点划线表示晶粒尺寸为 15$\mu$m 的材料的行为，实线表示晶粒尺寸为 50$\mu$m 的材料的行为（Ryde 等，1990）

再结晶动力学的测定常常令人费解，这是因为在很多情况下，由于各织构成分中的位错结构和储存能存在差异，使得试样的不同区域再结晶速率不同（Dillamore 等，1972；Ryde 等，1990）。图 9-15（a）表明，在高纯铝的不同织构组元中，再结晶的状态是不同的（Hjelen 等，1990）。

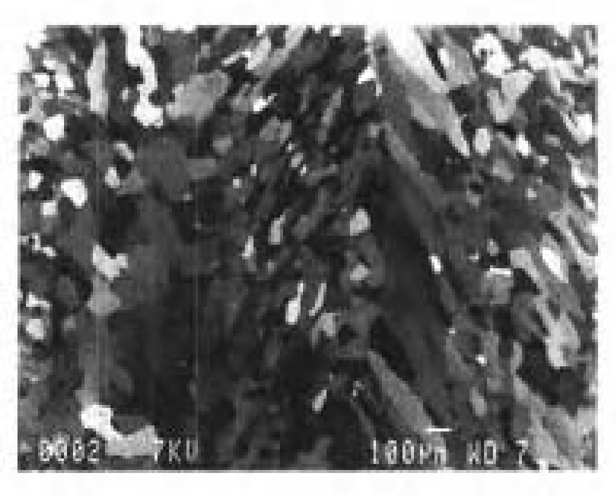
### 9.4.4 再结晶后的晶粒尺寸

最终晶粒尺寸的大小受很多参量的影响。各参数通过影响形核和长大过程来影响晶粒尺寸。任何参量都会起到产生大量的形核数和快的形核速率的作用，如大应变或小的初始晶粒尺寸将产生小的最终晶粒尺寸（见图 9-16）。

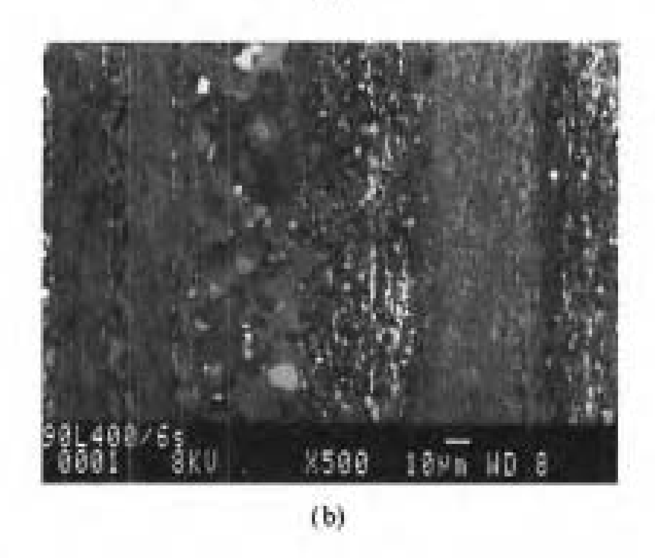
晶粒尺寸在整个试样中可能不为同一常数。前面讨论过，试样内不同的织构组元有不同的再结晶速率，所以，在各个织构组元中可能有着不同的晶粒尺寸和形状［见图 9-15（b）］。

### 9.4.5 再结晶形核

为了弄清再结晶开始的原因，人们已经作了大量研究。虽然我们已经了解了很多，但这还远远不够。再结晶形核的重要性在于它在决定所产生的晶粒的形状和位向（织




(a)




(b)

图 9-15 冷轧后高纯铝的再结晶（a）部分再结晶；（b）完全再结晶（Hjelen 等，1990）

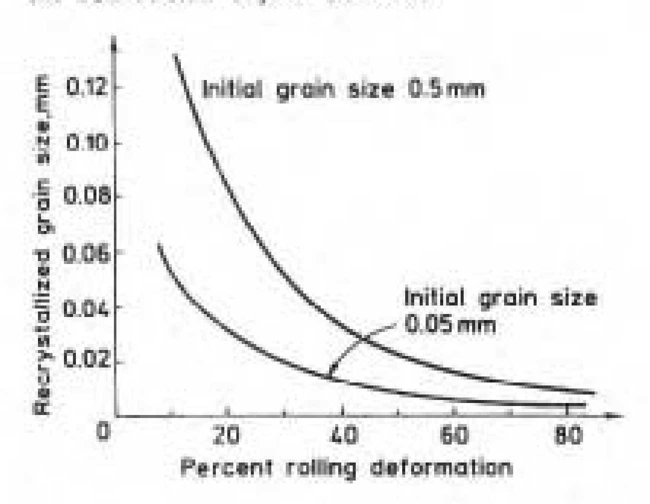



图 9-16 形变和初始晶粒尺寸对黄铜中再结晶晶粒尺寸的影响（Channon 和 Warker，1953）

构）中起着关键作用。为了有效地控制再结晶，我们需要了解控制它的参量和机制。

再结晶形核这一术语已被广泛使用，但是人们知道再结晶不会也的确不能通过真正的形核而发生，如在相转变中发生（例如，见 Doherty，1978）。再结晶是通过存在于形变的显微组织中的小区域或小晶体的长大而开始的。

9.4.5.1　*应变诱发晶界迁移*

1949 年 Beck 和 Sperry 首次就应变诱发晶界迁移这一机制作了报道（见图 9-17）。图 9-18 示意地表示出了这一过程。从图中可以看出，原有晶界的一部分弓出，在迁移晶界的后面留下一个无位错区。该过程的驱动力来自晶界两侧的位错密度差，Bailey 和 Hirsch（1964）对此已作过分析。迁移的反向力由晶界的曲率产生，其大小与曲率半径有关［见公式（9-13）］。

·p.392·

在小应变后这一机制尤为重要。从图 9-17 可以看出，该过程所特有的特征是新晶粒与原旧晶粒具有相同的取向。

位错密度差是应变诱发晶界迁移的驱动力，但其产生的根源还不完全清楚。我们知道，位错储存速率与晶粒取向有关，所以，位错密度差能够直接在形变过程中产生。然而，它也能通过在晶界附近的优先回复，增加亚晶粒尺寸进而降低晶界区一侧的位错密度而产生，这已被实验所证实(Jones 等,1979)。




图 9-17　40%压缩变形铝中发生的应变诱发晶界迁移（Bellier 和 Doherty，1977）

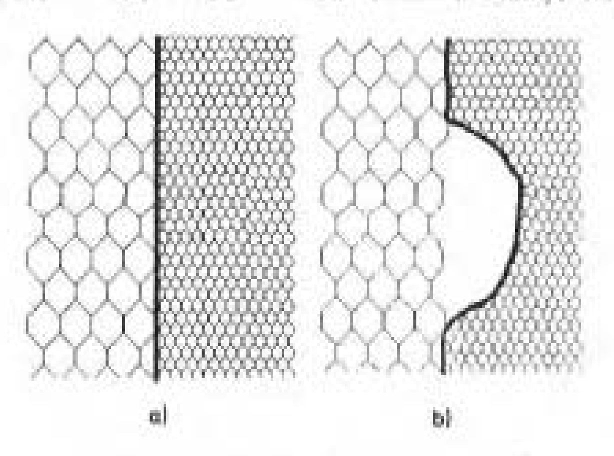



图 9-18　应变诱发晶界迁移的示意图

9.4.5.2　*预形核模型*

前面讨论了应变诱发晶界迁移，在这一过程中，作为再结晶先决条件的大角晶界已经存在。然而，在很多情况下，再结晶开始于材料的其它区域，我们需要考虑的是，晶核是如何在这种环境下形成的。

现已清楚，再结晶开始于形变后存在于材料中的位错胞或亚晶粒。这些事先存在的

亚晶粒是如何成为晶核的还不清楚，但是有几点已经搞清。

——在形变结构中晶核存在着位向。除孪晶外，在形核过程中或形核后未发现有新位向的形成。

——亚晶粒按照9.3.3节中所讨论的机制长大，因而发生形核。形核的特点是在亚晶界区回复比在材料的大部分区域要快得多。

——为了通过这种快速回复产生大角晶界，必须存在位向梯度。图9-19表明，两个亚晶粒在各亚晶粒之间具有相同的位向差。图9-19（a)所示的结构回复产生大的亚晶

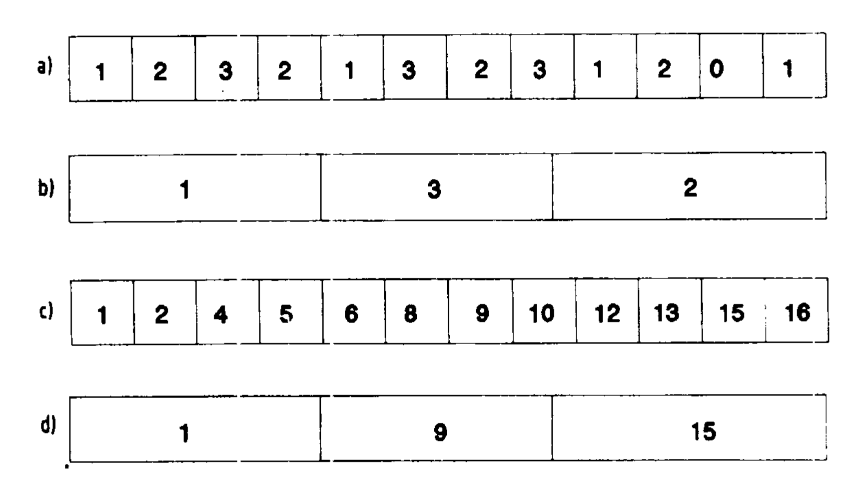



图9-19 具有位向梯度材料的回复，其中的数值表示亚晶粒的位向（以度记），以显微组织的左侧为基准：(a) 位向差的平均值，并且不存在长程梯度；(b)（a）的回复，不产生大角晶界；(c) 存在长程取向梯度；(d)（c）的回复，形成大角度晶界

粒但不产生大角晶界，而在存在位向梯度时［图9-19（c)］相同的回复量能够形成大角晶界[图9-19(d)]。Dillamore等人首先对此作了清晰的阐述（Dillamore等，1972）。

不同的形核位置具有不同的形核能力，人们已经搞清，前面讨论的形核机制在各个形核位置均起作用。

9.4.5.3 形核位置

·p.393·

多晶体晶粒不能发生均匀变形，但趋于分成不同取向的区域，这是相邻晶粒及不同滑移系统的束缚效应所造成的结果（例如，见Dillame和Katch，1974），根据Hatherly (1982) 所使用的术语，我们注意到，不同位向的区域即为形变带。形变带的数量和尺寸与材料、变形条件及应变量有关，图9-20给出了一个例子。形变带的边界是一个位向连续变化的小区域，称之为转变带。在一定情况下形变带两侧的位向相同，此时叫它纽结带。位于形变带边上的转变带是再结晶形核的理想场所，它具有高的位错密度和位向梯度。Doherty和他的合作者针对铝和铁中的转变带的再结晶形核作了大量的工作(见Doherty，1978)。最近，关于形变铝中亚晶粒位向的研究（Hjelen等，1990）表明，在一个晶粒内存在着很大的位向差，示意图见9-21。这些是小范围的形变带，是潜在的再结晶形核位置（图9-19）。

在轧制过程中还可出现另一种不均匀变形形式，人们称之为剪切带。它们是一个平

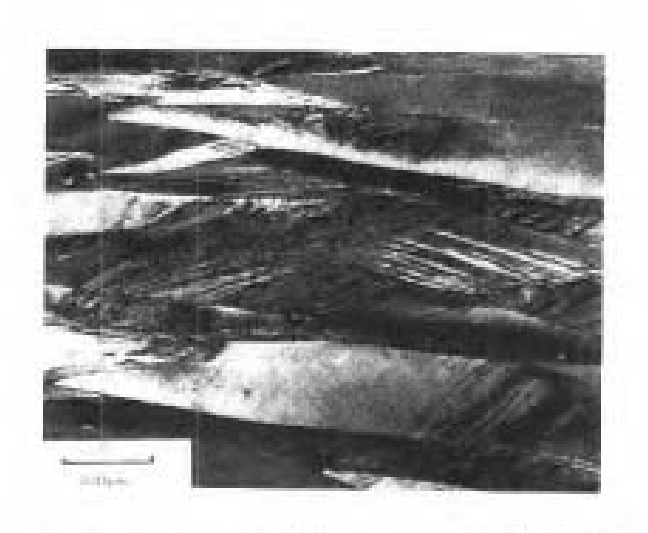


图 9-20 发生 0.9%压缩变形的 Al 5% Mg 合金中的小范围形变带（Drury 和 Humphreys，1986）

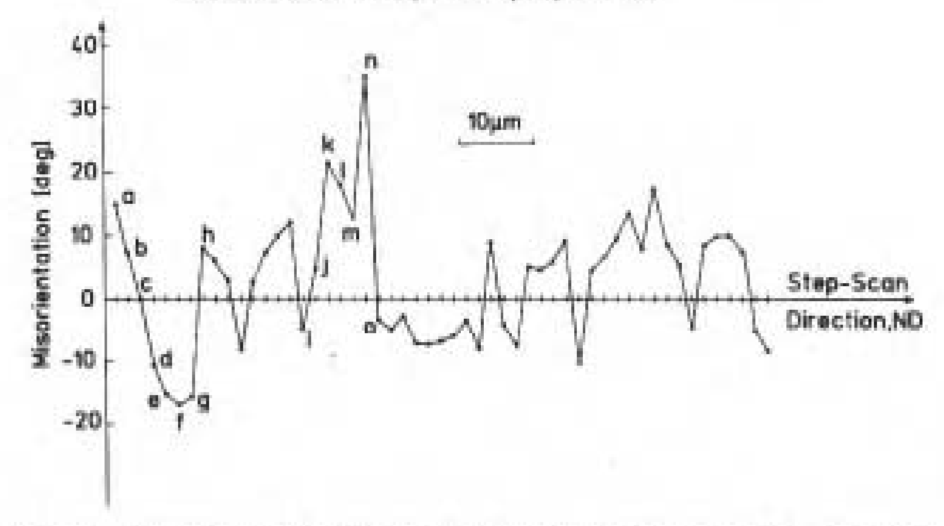



图 9-21 由背散射花样测得的形变及回复铝中亚晶粒的位向，横跨一个晶粒做步进扫描，位向相对于 Cu 的织构组元而给出（Hjelen 等，1990）

面区域，其位向与局部发生严重剪切变形的轧制平面大约成 30°角。这些形变带是再结晶形核的另一个优先选择的场所，尤其是在具有中等和低层错能的金属（Duggan 等，1978）中。

9.4.5.4 孪晶的作用

前面讨论过，再结晶形核需要形成能够向形变材料内生长的大角晶界。人们发现，在低层错能材料中（如黄铜）这样的晶界可以通过孪晶过程形成。

·p.394·

Hatherly 等人（Huber 和 Hatherly，1980）发现小的孪晶可以在回复过程中形成（回复孪晶），它们可以演变成再结晶晶核。这种形核机制与前面讨论的有着本质的不同，因为它在形核过程中产生了新的晶体学取向。

Hasen 等人（例如 Berger 等，1988）发现，在再结晶的早期阶段，常常形成多重退火孪晶，他们认为可以将之作为形核过程的一部分。他们的原位高分辨观察结果表明，

这种孪晶可以在层错能高的金属中形成，但这不能排除实验中人为因素造成的可能性。

## 9.5 初始再结晶过程中的晶粒长大

前面讨论过，在再结晶的形核阶段产生了能够向形变材料中迁移的大角晶界。这种可迁移的晶界逐渐吞食掉形变材料，进而完成再结晶过程，在本节我们就研究这一过程。

晶界迁移对初始再结晶、再结晶后的晶粒长大以及其它显微组织转变都起着重要的作用，但是人们对这一过程的了解还很不够。其部分原因在于晶界迁移涉及原子过程，而且这些过程发生迅速且发生在高温。

### 9.5.1 实验观察

·p.395·

晶界迁移的速率可用公式（9-5）表示。如果知道了驱动力，那么我们就可确定晶界的可动性。实验中我们测定了再结晶过程中晶界迁移的速率，但是很令人费解，这是因为由储存能产生的驱动力通常为 10MPa，它在整个显微组织中变化，并在回复过程中逐渐降低，所以很难准确测定。因此，很多晶界可动性的测量都是在其驱动力较便于确定的材料中进行的，如具有铸态亚结构的材料。另一种常用的方法是利用未变形的双晶体材料，将晶界能本身作为驱动力，该材料在晶界迁移时晶界面积减小。其它方法这里不作介绍（Haessner 和 Hofmann，1978；Grant 等，1984）。在这种实验中，驱动力非常小（约为 $10^3$Pa）。

·p.396·

在具有如此低的驱动力的试样中，晶界可动性的测量究竟在多大程度上适合于晶体材料中迁移的晶界还不清楚。另外人们发现，晶界与位错之间存在交互作用，缺陷影响晶界可动性，表明晶界在形变材料和未形变材料中的迁移可能存在着物理本质的不同。

#### 9.5.1.1 温度的影响

与小角晶界的情况一样（见 9.3.3.1 节），大角晶界的可动性与温度有关并可由公式（9-6）表示。纯金属的激活能通常约为自扩散能的 50%（见 Haessner 和 Hofmann，1978）。但是，含杂质金属的激活能要高些。

#### 9.5.1.2 取向和纯度对晶界迁移的影响

因为晶界迁移涉及到在晶界中以及通过晶界的扩散过程，所以晶界的结构将会影响其自身的可动性。

含有大量点阵结点重合位置的晶界与几乎不含点阵结点重合位置的晶界具有不同的性能。Aust 和 Rutter（1959）测定了在低驱动力作用下细化的铅中晶界迁移的速率与位向和杂质含量的关系，结果见图 9-22。从图中可以看出，在极纯的铅中，晶界可动性几乎与位向无关。然而，当杂质含量增加时，自由取向晶界的可动性要比晶格结点重合的晶界的可动性低得多，这表明杂质更易于吸附在自由晶界的更开放和更无序的结构中。

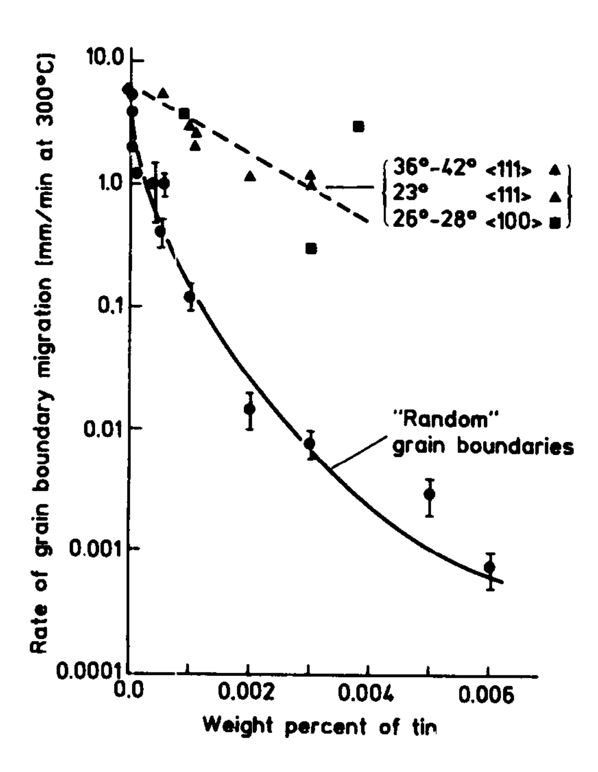



图 9-22 在 573K 下加入少量锡的细化铅晶体中晶界迁移的速率（Aust 和 Rutter，1959）

·p.396·

Liebmann 等人（1956）发现，在铝单晶体的再结晶过程中，与 < 111 > 轴大约成 40° 角的晶界的迁移速率最高（图 9-23）。一定取向的晶粒的迅速长大将导致再结晶织构的产生，人们将该结果引用到织构的定向长大模型中（见 9.9.2 节）。

### 9.5.2 溶质对晶界可动性的影响

正像在图 9-22 中可以看到的那样，少量的溶质对晶界的可动性有很大的影响。Lücke 和 Detert（1957）首先系统地提出了溶质原子对晶界可动性影响的定量理论。后人对这一理论作了推广，Grant 等人（1984）对所发展的理论作了论述。这一理论的思想基础是晶界区的原子具有比晶粒间原子更低的能量，因为晶界的开放式结构可以使与溶质原子相关的弹性错匹应力发生更大的弛豫。因此，在晶界与溶质之间存在着吸引力。当晶界移动时，溶质气团被晶界所拖曳。图 9-24 示意地表示出了晶界迁移的速率与驱动力之间的关系，其中三种溶质的浓度分别为 $C_1$、$C_2$ 和 ... 当晶界迁移的速度很低

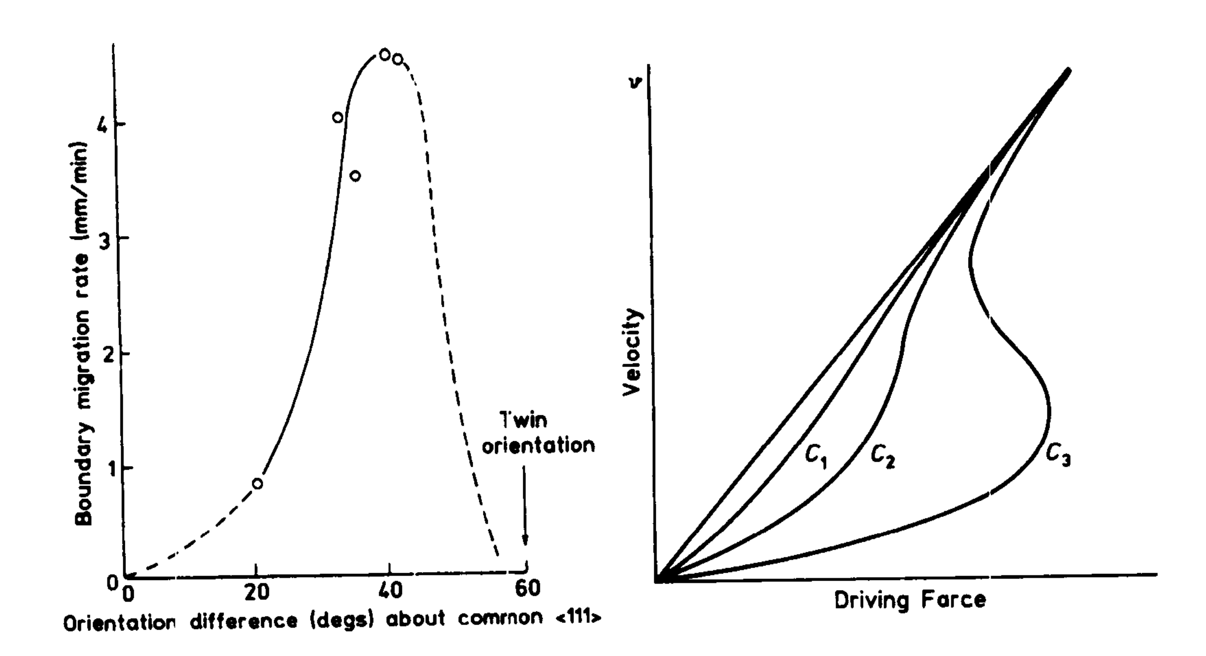



图 9-23 888K 下新晶粒向形变铝晶体中的长大速率（Liebmann 和 Lücke，1956）

图 9-24 根据 Lücke 和 Detert（1957）理论，晶界迁移速度与不同溶质浓度（$C_3>C_2>C_1$）相对应的驱动力之间的关系

晶界的结构与晶粒间的位向差有关。晶格结点重合模型与一定的特殊取向相联系。这种晶界被定义为 Σ，其中 1/Σ 表示原子的分数，这些原子占据着点阵结点重合位置。与精确取向的很小偏差可以通过加入晶界上固有的位错网络来加以调整。这一理论描述了晶界的几何关系，但不包括晶界中的原子排列。为了预测晶界结构，人们进行了详细的计算和计算机模拟（见 Haessner 和 Hofmann，1978），然而，关于移动晶界的结构却知之甚少。

晶界迁移理论以反应速度理论为基础。反应速度理论认为，原子可从晶粒中连续分开，并可向晶界运动。对于一个稳定的晶界，从两个相邻晶粒中流出的原子是相同的，但是对于一个移动的晶界它们是不同的。理论方法的主要区别在于迁移是通过单个原子的运动还是通过原子团的集体运动而发生。

9.5.3.1 原子团理论

在最早的原子团的理论中（Mott，1948），原子团从一个晶粒移动到晶界区，而相同的原子团进入其它晶粒。模型考虑了晶界能随取向的变化。最近，更多的工作集中在单原子理论上，但是，纯金属中高的晶界可动性表明了某种协同过程可能在发生，正如在原子团理论中所看到的。

9.5.3.2 单原子理论

在最早的单原子理论中（Turnbull，1951）存在这样的假设，在晶界中的每个原子能够通过热激活从一个晶粒跳到另一个晶粒，即晶界很窄。

后来的理论将晶界结构考虑进来并考虑成三步——原子从一个晶粒中的分离，原子

在晶界区的运动以及原子进入另一个晶粒。

·p.398·

Gleiter（1969）提出了一个原子模型，认为晶界是通过晶界中台阶或纽结的运动而迁移的，这种方式与晶体从气体开始长大过程中所发生的晶界迁移方式相同。有人也提出了其它模型，它们基于晶界位错的运动（例如 Smith 和 Rae，1979）。

我们对空位对晶界结构和晶界可动性的作用进行了广泛的讨论，认为晶界可动性随着晶界“孔隙”的增多而提高。晶界的空位浓度可能与晶界可动性有关，这再一次表明，所提出的稳态晶界理论可能不完全适合于移动的晶界。移动晶界的精确动力学原子级模拟可能会使我们对晶界迁移的很多方面有更深入的了解。

### 9.5.4 初始再结晶的计算机模拟

近年来有人对初始再结晶作了计算机模拟（例如，见 Mahim 等，1980；Saetre 等，1986；Doherty 等，1986；Marthinsen 等，1990）。这种方法的主要优点是它能够产生晶核真实的空间分布以及形核和长大速率的复杂变化。同时，能够预测晶粒尺寸分布及再结晶动力学。然而，Marthinsen 等人（1990）指出，这种方法不是万能的，它不能给出关于再结晶机制的任何细节。

## 9.6 初始再结晶后的晶粒长大

初始再结晶的驱动力是冷加工变形后的储存能。初始再结晶完成时材料的显微组织还不稳定，可能会发生再结晶晶粒的进一步长大。晶粒长大是以晶界形式储存在材料中的能量的减少为驱动力的。晶粒长大的驱动力比初始再结晶的驱动力的约小两个数量级，这使得晶粒的长大比初始再结晶缓慢，并更易受钉扎于晶界的溶质和颗粒的影响。对此有人已作过详细的论述（Higgins，1974；Doherty 和 Martin，1976；Randle 等，1986）。

让我们考虑图 9-25 所示的一个二维晶粒。如果我们假设晶界具有相等的能量，那么当晶界彼此成 120°时三晶交点处于平衡状态。对于规则的六角晶粒来说这是可能的［图 9-25（a）］并且在这种情况下我们可以得到一种不会粗化的亚稳态结构。然而，如果我们取一种更现实的较不规则排列的晶粒［图 9-25（b）］，那么为了达到所要求的三晶交点处的角度，晶界将会弯曲。弯曲的晶界将是不稳定的并趋于向箭头方向移动以缩短它们的长度。结果少于 6 条边的晶粒趋于缩小并最终消失，而趋过 6 条边的晶粒趋于长大，因此，随着时间的延长平均晶粒尺寸增大。将这种思想推广到三维晶粒结构，除了一种真正稳定的三维排列外，我们可以得到同上述相同的结果。

·p.399·

Burke（1949）发现，在晶粒长大过程中晶界迁移的速率与曲率半径成反比，即

$$\mathrm{d}D/\mathrm{d}t = K/D \tag{9-15}$$

由上式可以得出下列表达式：

$$D^2 - D_0^2 = Kt^{1/2} \tag{9-16}$$

实验测量结果表明，公式（9-16）应该写成：

$$D^2 - D_0^2 = Kt^n \tag{9-17}$$

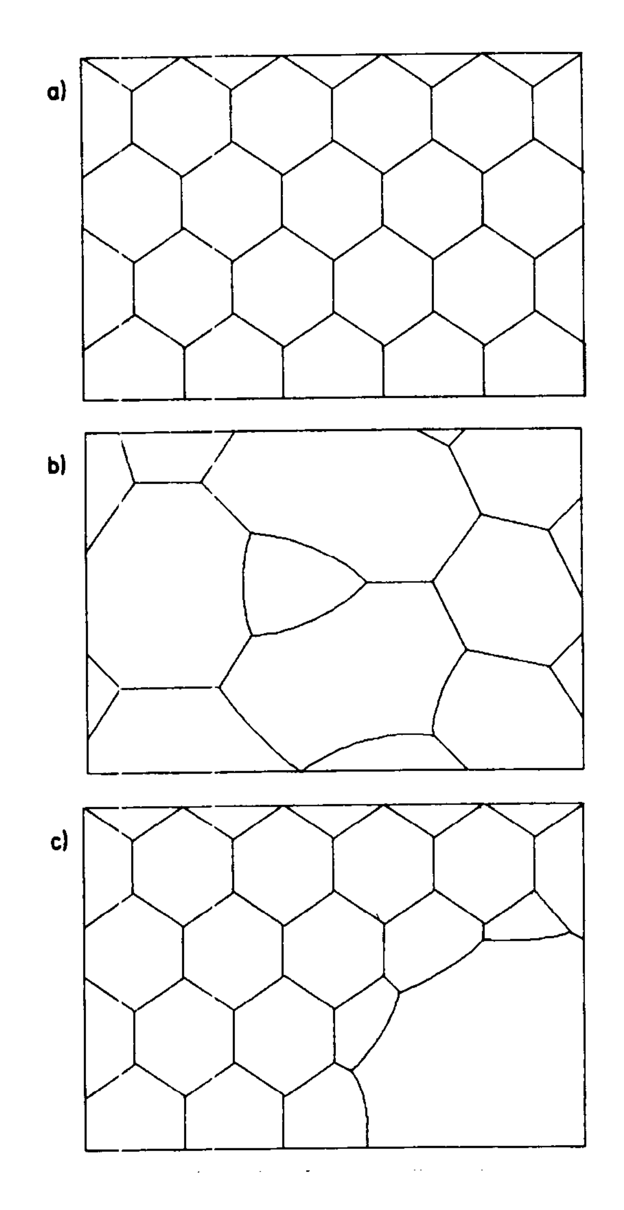



图 9-25　二维晶粒结构的长大

(a) 规则六角晶粒的排列是稳定的；(b) 在不规则晶粒结构中晶界量变由的；(c) 二次再结晶

式中常数 $n$ 的最大值为 0.5。然而，大多数实验测量结果表明 $n$ 小于 0.5（详见 Cotterill 和 Mould，1976；Haessner 和 Hofmann，1978；Randle 等 1986）。对于纯金属，$n$ 的最大值通常为 0.4。但是，由于低的驱动力以及少量杂质的强烈影响，可靠的实验结果常常很难获得。

通过对比图 9-25(a)和图 9-25(b)，我们可以清楚地看到，使晶粒长大理论公式化的主要问题在于晶粒长大的驱动力是局部的，并且与材料中晶粒尺寸的分布有关，转而与试样的历史有关。在详细研究晶粒长大过程中晶粒的几何形状时，Rhines 和 Patterson (1982) 发现，再结晶之前晶粒尺寸的分布由应变所决定，而且在随后的晶粒长大的整个过程中这种分布一直保持下来。

### 9.6.1 影响晶粒长大的因素

晶粒长大受很多因素的影响，在9.5节有我们已经就溶质对晶界迁移的影响作过讨论。

当晶粒尺寸变得比薄板试样的厚度还大时，晶粒长大的速率减小（Burke，1949）。这是因为此时晶粒只在一个方向而不是在两个方向弯曲，因而晶粒长大的驱动力减小了。试样的表面也可能因扩散而形成热蚀刻沟纹，这也将阻碍晶粒的长大。

·p.400·

晶粒长大也可能会因晶体学织构的存在而受到影响（Beck和Sperry，1949）。这至少在一定程度上是由于大量相同取向晶粒的缘故，这些晶粒产生了角度更小能量更低的晶界，便得晶粒长大的驱动力降低了。织构在晶粒长大过程中也可能会发生变化（Koopenaal等1960；Abbruzzese和Lüche，1986），因而影响晶粒长大的动力学（见第10章第10.4.2节）。影响晶粒长大的最重要因素是第二相粒子，我们将在第9.8.8节对此进行讨论。

### 9.6.2 晶粒长大的理论与模型

#### 9.6.2.1 晶粒长大的统计模型

人们建立了关于晶粒长大的拓扑学理论，其中一个规则的六边形晶粒的晶格被“缺陷”，如一个七边形晶粒和一个五边形晶粒所干扰。该理论不能描述单个晶粒的行为，而只能描述待定行为的统计平均。然而，这些理论是解析的，所以它们将所涉及过程的物理模型具体化了。早期理论（Hillert，1965；Cahn和Pedawer，1965）可根据公式（9-6）预测晶粒长大动力学。最近，Lücke，Abbruzzese及其合作者（见Abruzzese和Lücke，1986；Lücke等，1990）推广了这种方法，考虑了织构、晶界能以及晶界可动性的影响。

在分析理论中要考虑实际复杂的晶粒尺寸分布对晶粒长大的影响，所以我们很难将其公式化。近年来人们对晶粒长大的计算机模拟产生了兴趣，下面我们将介绍两种主要方法。更多的内容详见由Anderson写的评论性文章（1986）。

#### 9.6.2.2 晶界移动模拟

人们对二维或三维情况下晶界的移动作了计算机模拟。在这些方法中，先对初始显微组织作以假设，并对作用在晶界上的力进行计算。然后根据局部拓扑和力的分布对晶界的移动进行计算，进而使晶界移动起来。

#### 9.6.2.3 晶粒长大的原子级模拟

Anderson等人（Anderson等1984；Anderson，1986）在他们的系列文章中介绍了晶粒长大的二维和三维Monte Carlo模拟。

·p.401·

将材料划分成若干个不连续的点（位于面心或体心），每个点给出一个数值，对应于一个晶粒取向（见图9-26）。于是，晶界能可通过网格位置之间的相互作用而确定下

来。例如，一定的能量可以分配到 4—6 晶界，同时相同或不同的能量也可以分配到

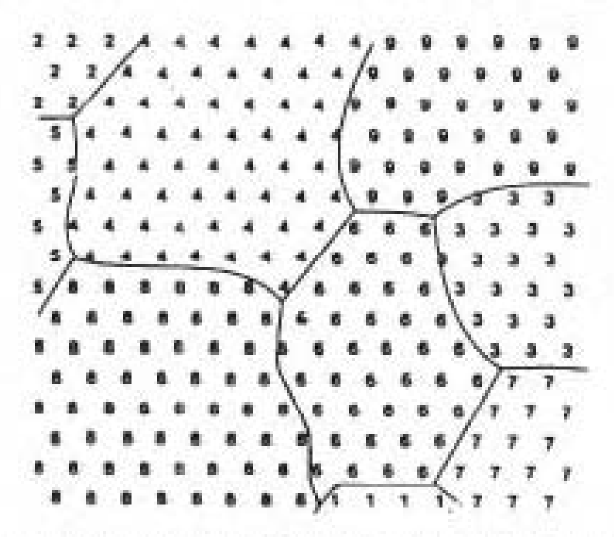


图 9-26 用于晶粒长大的原子级模拟的“显微组织”类型，其中数值表示取向而线表示晶界（Anderson，1986）

3—9晶界。于是，相邻点 的数值可以对换并可测出能量的变化（$\Delta E$）。如果能量较低，那么能量变化可被接受的几率为 exp（$-\Delta E/k_B T$）。晶界处发生转变以及晶粒长大均显示出了晶粒长大的特点。如果将该方法应用于三维情况，则可供使用的排列尺寸极限约为 100×100×100 个点。如果将不连续的点等同为原子，那么这就意味着这种方法只能处理很少量的小晶粒问题。Lücke 等人（1990）也指出，该方法不能揭示出结果的一般关系或物理意义，因此，缺乏统计理论所具有的判断能力。目前，在这一研究领域中，人们所唯一极为感兴趣的是大型分子动力学模拟，现在已应用于许多物理和化学分支。

### 9.6.3 二次再结晶

前面我们讨论了再结晶后的晶粒长大，这种长大的整个材料中是相对均匀的。然而，在一定 条件下，几个晶粒［如图 9-25（c）中的大晶粒］可能发生过度长大，吞食再结晶晶粒。这可能会产生几毫米或者更大尺寸的晶粒，这一过程叫二次再结晶，图 9-27 就是一个例子。有人已对此作了详细的讨论（Detert，1978 及 Cahn，1983）。迅速长大的晶粒可能比其它晶粒大，或者可能具有更利于长大的取向。如果是后者的话，那么在二次再结晶中可能产生明显的织构。用于制备变压器磁心的 Fe-Si 合金的磁性就是通过这种方法获得的，即在二次再结晶中产生了明显的（110）［001］织构（见第 10.3.5 节）。

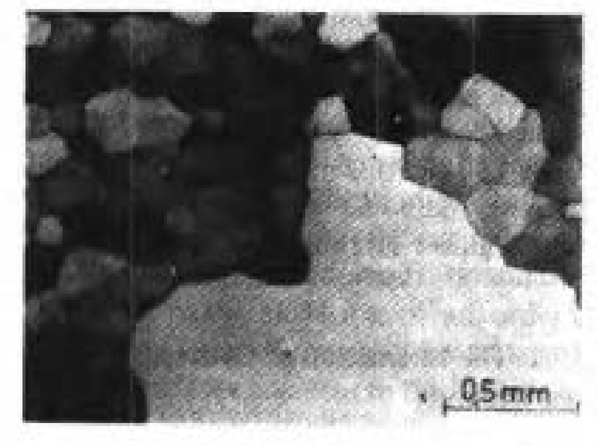


图 9-27 1373K 下的退火过程中 Fe-3%Si 合金的二次再结晶（Detert，1978）

二次再结晶的驱动力是晶界能，因此，当晶界被第二相粒子所钉扎进而束缚正常晶粒的长大时更可能发生二次再结晶（9.8.8 节）。在随后的退火过程中，如果第二相粒子发生粗化或溶解，那么通常会发生二次再结晶（Detert，1978）。

·p.402·

## 9.7 有序合金的再结晶

我们在 9.5 节讨论过，溶质原子对再结晶有显著的影响。如果固溶是有序的，那么这对再结晶行为将可能产生进一步的影响。人们对有序金属间化合物作为高温结构材料来使用有着浓厚的兴趣，因此，深入了解它们的再结晶行为显得尤为重要。Cahn 已对这一问题作了精辟的论述（1990）。

虽然人们对有序合金有着更多商业上的兴趣，但是人们对固溶体在低温下有序而在高温下无序这一问题已作了多年的研究。人们发现，不同的合金系统的再结晶行为不同，但是已经找到了一些一般规律。

### 9.7.1 有序化与回复的交互作用

人们发现，初始有序合金在变形过程中变得部分无序了。例如，在发生 60% 的冷轧变形的 $Cu_3Au$ 合金中其长程有序参数从 0.85 减小到 0.5（Roessler 等，1963）。在随后的退火过程中，材料在再结晶的同时发生了重新有序化，并在回复过程中发生了显著的硬化（应变-时效硬化）（见图 9-28）。这是由于在重新有序化过程中形成了小的反相畴界，并且在有序化时由于加工硬化速率很大的缘故。

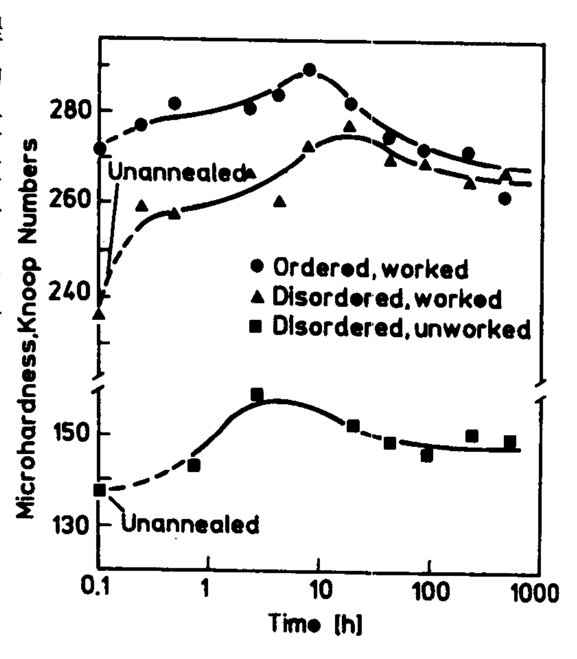



图 9-28 轧制 $Cu_3Au$ 合金的显微硬度与退火时间的关系（Roessler 等，1963）

形变对有序化动力学也有影响。图 9-28 表明，对于 $Cu_3Au$ 合金，形变材料中的初始有序化比未形变材料中的更为迅速。人们认为，这是由于位错对有序化反应的影响所致。然而，在 FeCo 合金中，有序化会因冷加工变形而变得缓慢（Smith 和 Rawhings，1976）。

### 9.7.2 有序化对再结晶动力学的影响

·p.403·

人们（Huchinson 等，1973）发现，一种有序固溶体再结晶时比一种同样但无序的合金更为缓慢（见图 9-29）。图 9-29 中的曲线具有通常的 S 形，再结晶温度有的高于有序化温度 $T_c$（400℃），有的低于此温度。但当温度低于 $T_c$ 时，再结晶速率极其缓慢。

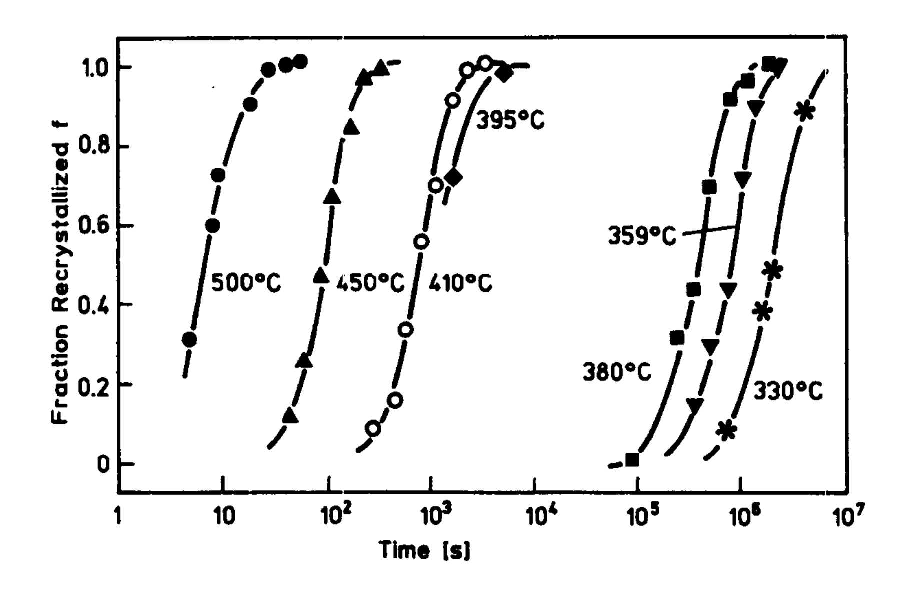



图 9-29 轧制 $Cu_3Au$ 合金的再结晶动力学，表明温度高于 $T_c$（400℃）时再结晶速率显著提高（Hutchinson 等，1973）

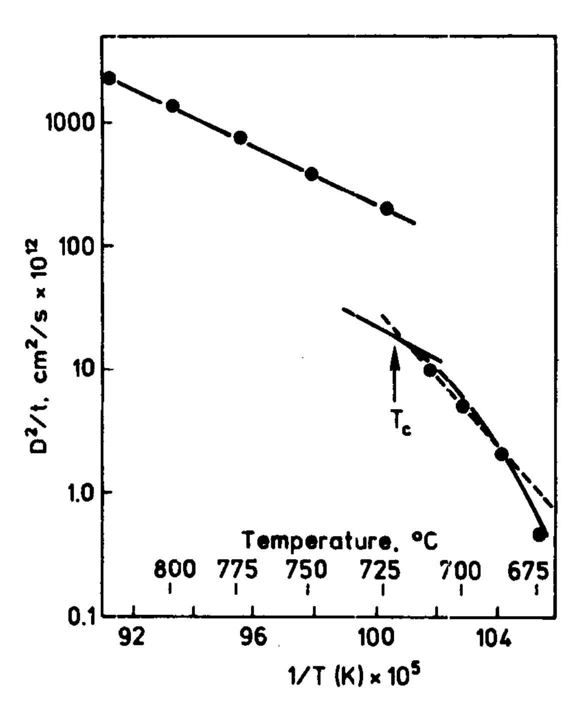



图 9-30 Fe-Co-V 合金中晶粒长大速率与温度关系曲线（Davies 和 Stoloff，1966）

在这些试样中形变材料的重新有序化是在再结晶开始之前完成的。再结晶缓慢主要是由于晶界可动性的阻碍。在 Fe-Co-V 合金中人们也发现了同样的影响（图 9-30），发现当温度高于 $T_c$ 时再结晶速率提高了10 倍。

当相邻晶粒发生有序化时晶界变得不易移动了。晶界是一个无序化区域，因此具有比在无序材料中相对更高的能量。人们发现（见 Cahn，1990），靠近晶界的一个薄层可能是无序的，并且可能存在溶质偏析。这将对晶界产生拖曳效应。Cahn（1990）指出，有序合金再结晶后等轴反相畴界的出现是上述这种近晶界区无序层存在的证据。

## 9.8 双相合金的再结晶

因为绝大多数商业用合金为多相合金，所以，了解这种材料的再结晶行为具有实际意义和理论价值。第二相粒子可能以弥散颗粒的形式存在，它们或是在变形过程中出现，或是在随后的退火过程中形成。也有这样的合金，其两相的体积分数相等——二重合金。在本节我们将主要介绍含有稳定的弥散粒子的合金。

·p.404·

颗粒对再结晶有三个重要的影响：

1. 颗粒可以增加储存能，因而增大再结晶的驱动力。

2. 大颗粒可以作为再结晶形核的场所。

3. 颗粒可能对晶界起到显著的钉扎作用，尤其是在颗粒间距很近时。

前两个影响趋于促进再结晶，而最后一个趋于阻碍再结晶。因此，合金的再结晶行为，尤其是再结晶动力学和最后的晶粒尺寸，将取决于这些因素中哪个起主导作用。当再结晶得以加速时最后的晶粒尺寸趋于减小，而当再结晶受到阻碍时晶粒趋于粗化。

### 9.8.1 再结晶动力学

正如 Doherty 和 Martin（1962）首先所证明的那样，再结晶动力学强烈的取决于颗粒尺寸和颗粒间距。人们很难将这两个参量的影响分开，这是因为还没有进行这样的研究，就是使两个参量独立地变化。然而，通过与单相合金对比可以清楚地看到，再结晶会因间距很小的颗粒的存在而受到阻碍甚至完全停止，同时它会因间距很大的颗粒的存在而得到加速（见图 9-31）。对此有人作了详细的研究（例如，见 Doherty 和 Mortin，1976；Humphreys，1979a）。

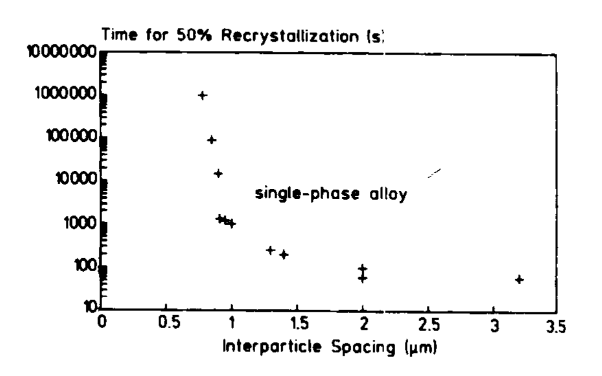



图 9-31 在 Al-Cu 单晶体中，颗粒间距对 50% 再结晶时间的影响（引自 Doherty 和 Martin，1964）

在颗粒间距（大的）一定的情况下，颗粒尺寸对再结晶的影响见图 9-32。

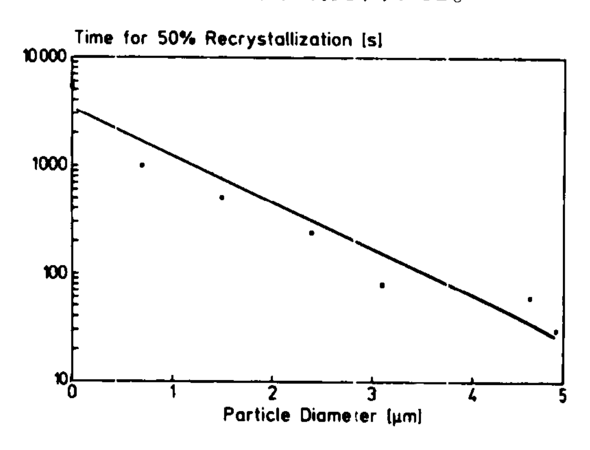



图 9-32 在具有大颗粒间距的 Al-Si 晶体中颗粒尺寸对 50% 再结晶时间的影响（引自 Humphrey，1977）

图 9-33 示意地表示出了颗粒尺寸和颗粒间距对再结晶动力学的影响。其中曲线 A 是典型的铝合金再结晶动力学曲线，合金中所含颗粒的尺寸低于颗粒模拟形核的临界尺寸（见 9.8.3 节）。曲线 B 为典型的含小颗粒的铜合金再结晶动力学曲线。曲线 C 表示含大颗粒合金的再结晶动力学曲线。小颗粒出现在铜合金中可以使再结晶加速，但在铝合金中则不能，这是因为在铜合金中有较低的回复速率，因而有较大的再结晶驱动力。因此，在铝合金中，很多在变形过程中产生的形变协调位错可以被动态回复（见 9.2.1 节），所以双相合金的储存能不比单相合金的大很多。

·p.405·

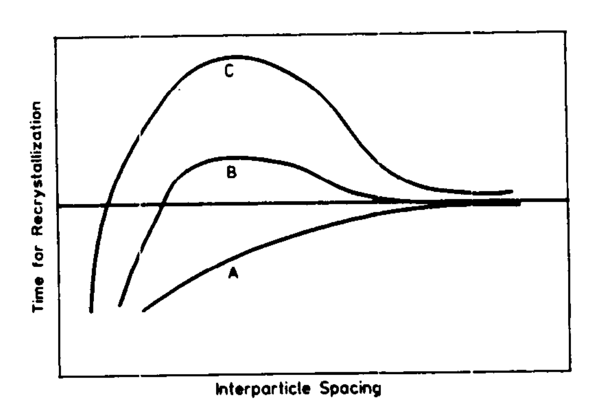



图 9-33　表明颗粒尺寸和颗粒间距对再结晶动力学影响的示意图

### 9.8.2　形变态的显微组织

颗粒对变形过程中产生的显微组织有很大的影响，而且也必然影响材料的再结晶行为。

如果在形变过程中颗粒发生变形，那么与单相合金相比，它们不会显著地改变位错密度。然而，它们会造成滑移的不均匀，这将对随后的再结晶行为产生影响，有人对此已作了证明（Kamma 和 Hornbogen，1976）。他们发现，在低应变情况下不均匀的滑移会加速再结晶，但是在大应变情况下弥散相会因反复的颗粒剪切而细化，使再结晶受到阻碍。

如果颗粒不随基体发生变形，那么颗粒附近会产生形变协调位错（见 9.2.2 节）。这些位错的形成和分布主要与应变量和颗粒尺寸有关，其它因素，如颗粒形状、界面强度及基体，对位错的形成和分布也有一定的影响（见 Humphreys，1985）。在颗粒附近积累的位错是因塑性变形的基体与不变形颗粒之间的错配而产生的，位错结构的属性取决于所产生的应力是如何通过塑性弛豫而释放的。对于小颗粒尺寸和低应变情况，逐渐的塑性弛豫涉及到棱形位错环的产生。然而，对于直径大于 0.1μm 的颗粒，应力释放也可能通过局部晶格转动来实现。应变和颗粒尺寸对铝单晶体中弛豫机制的影响归纳在图 9-34 中。

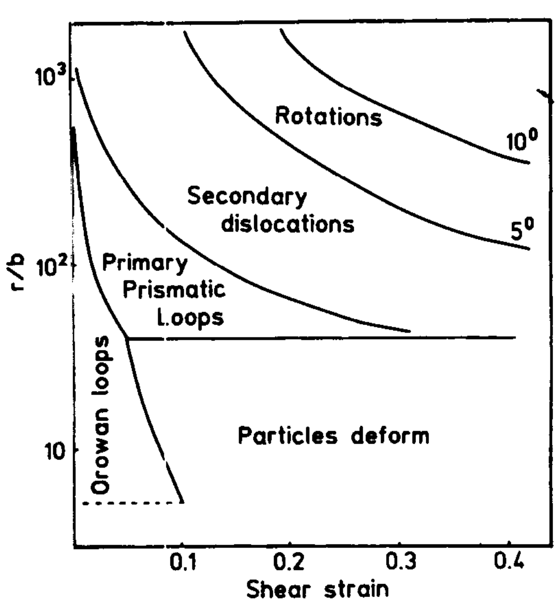



图 9-34　铝合金中颗粒附近的变形机制与剪切应变和转粒半径的关系，其中颗粒半径已用位错伯格斯矢量归一化（Humphreys，1979b）

·p.406·

我们已在 9.2.2 中讨论过，对于其附近形成棱形位错环的小颗粒，其对显微组织的重要影响就是使位错密度提高。含颗粒铜合金中储存能的测量结果（Baker 和 Martin，

1983）表明，储存能随应变的增加而增加，这与公式（9-1）和（9-2）是相符的。然而，人们对于颗粒对形变均匀性的影响，如对形变或剪切带的形成仍缺乏了解（见 Humphreys，1985）。

图 9-34 表明，当颗粒尺寸大于 0.1$\mu$m 时，塑性弛豫使得在颗粒附近形成了转动结构或形变区。对铝单晶体中因单滑移而产生的形变区的研究（Humphreys，1979b）表明，对于大颗粒，最大的位向差出现在颗粒的表面，且为 $\tan^{-1}\gamma$，其中 $\gamma$ 为剪切应变。转动轴垂直于主柏氏矢量和滑移面法向。位向差随着与颗粒距离的增加而迅速减小，形变区的尺寸与颗粒尺寸有关。图 9-35 所表示的是一个因晶格转动而发生塑性弛豫的简单模型（Humphreys 和 Kalu，1990a）。图 9-35（c）表示了颗粒和邻近基体的转动以及二次位错的产生是如何使颗粒附近的弹性应力发生弛豫的。当进一步发生应变时，弛豫的残留物形成了一个不可进入区，阻止滑动位错接近颗粒［图 9-35（d）］，进一步的弛豫导致颗粒和不可进入区发生转动。这种机制产生了一个最大转动角 $\gamma$ 和随颗粒间距的增大而减小的位向差，这与实验结果是相符的（Humphreys，1979b）。

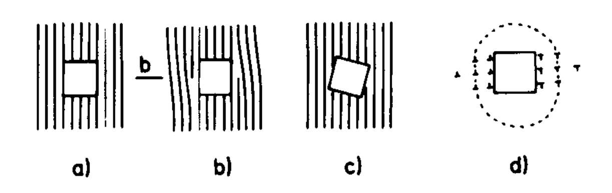



图 9-35 大颗粒附近塑性弛豫的示意图

（a）未变形的；（b）未弛豫的塑性变形；（c）因转动和二次位错的产生而发生的弛豫（未表示）；（d）大应变时不可进入区（点划线）的形成（Humphreys 和 Kalu，1990a）

虽然上述模型只适用于因单滑移而发生变形的晶体，但是 Humphreys 和 Kalu（1990a）将其推广到发生压缩变形的多晶体。在这一基于 Taylor 的多晶体塑性理论的模型中（见第 6 卷，第 3 章），几个由不同的滑移系统的开动而产生的形变区可能在一个单一颗粒附近形成，虽然在多于三或四个这样的区域中没有预测到显著的转动。在多晶体中有这样一个晶粒，其初始位向为 I 而最终位向为 M，该晶粒中的颗粒附近形成了变形区，该变形区的不同区域（$P_1$—$P_3$）中的最大位向差如图 9-36 所示。实验测定的发生压缩变形的 Al-Si 多晶体中形变区的位向与上述模型的预测结果相吻合。

虽然在 0.1$\mu$m 直径的小颗粒附近因局部晶格转动确实发生了一定程度的弛豫，但是其它的弛豫机制也在起作用，而且在铝合金中直到颗粒尺寸大于 2—3$\mu$m 时晶格转动才起主导作用（Humphreys，1979b）。对于这种中等尺寸范围内的颗粒，晶格转动与应变量和颗粒尺寸有关，这可以从图 9-34 中看到。虽然大部分工作都是针对等轴颗粒而言的，但是有人（Herbst 和 Huber，1978；Humphreys，1979b）发现，在细长颗粒的端部晶格转动大。

·p.407·

### 9.8.3 再结晶的颗粒激发形核（PSN）

前面讨论过，再结晶形核可能在形变区内发生，即通常所说的颗粒激发形核（PSN）。

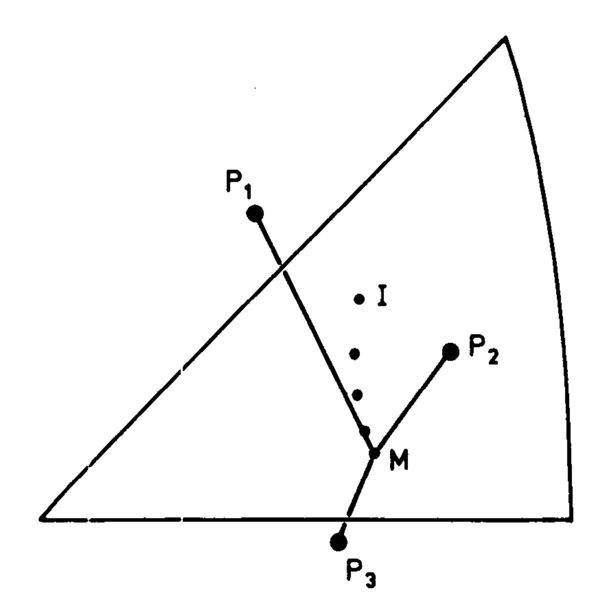



图 9-36 发生压缩变形的面的立方多晶体中一个初始位向为 I 的晶粒所含颗粒附近存在变形区，所预测的该变形区的不同区域的位向（$P_1$，$P_2$ 和 $P_3$）如图所示

#### 9.8.3.1 形核机制

退火可使材料中产生再结晶晶核，对退火试样进行金属学结构的测定可以为我们提供有关再结晶动力学及新晶粒位向方面的信息，但是从这些试样中不能获得有关形核机制方面的信息，而大多数这方面的直接证据只能从高分辨电镜的原位观察中得到。Humphreys（1977）从轧制态铝合金中颗粒附近区域的再结晶的研究中得出了如下结论：

——再结晶开始于事先存在于变形区内的亚晶粒附近，而不一定必须在颗粒的表面。

——形核可以通过亚晶界的迅速迁移来实现。

——形变区被吞食后晶粒可能停止长大。

上述这些一般性的结论得到了实验的证明（Bay 和 Hansen，1979；Herbst 和 Huber，1978）。

对铝合金作原位退火高分辨电镜观察，发现了颗粒激发形核的发生（见图 9-37）。

对 Al-Si 合金进行原位退火高分辨电镜观察，测定出了形核动力学曲线，如图 9-38 所示。与基体相比，由于高位错密度和小尺寸亚晶粒的存在，颗粒附近的形变区发生了迅速退火［见图 9-38 (a)］。图 9-38(b)表明，形变区内的最大位向差减小了。事实上，形核可能不是开始于界面附近具有最大位向差的区域，而是开始于形变区的任何位置。目前还没有证据证明 PSN 发生的机制不同于单相材料中异质成分附近的再结晶形核，PSN 的模型与 Dillamore 等人（1972）提出的转变带附近的再结晶形核早期模型是一致的。

·p.409·

虽然晶核通常与基体之间存在着至少 10°的位向差，但是，Humphroys（1979a）指出，一种可以选择的退火过程可能涉及基体亚晶粒向形变区的长大，因此所产生的晶核

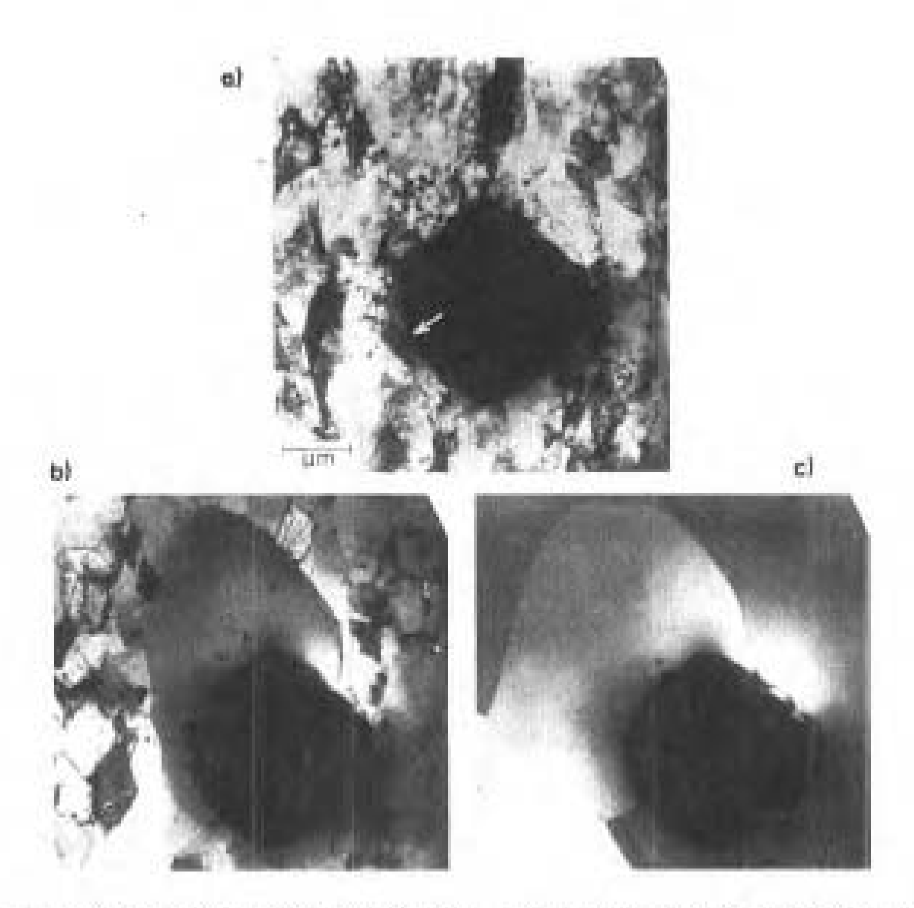



图 9-37 Al-Si 合金的原位退火高分辨电镜观察。再结晶开始于颗粒附近的形变区（见箭头）

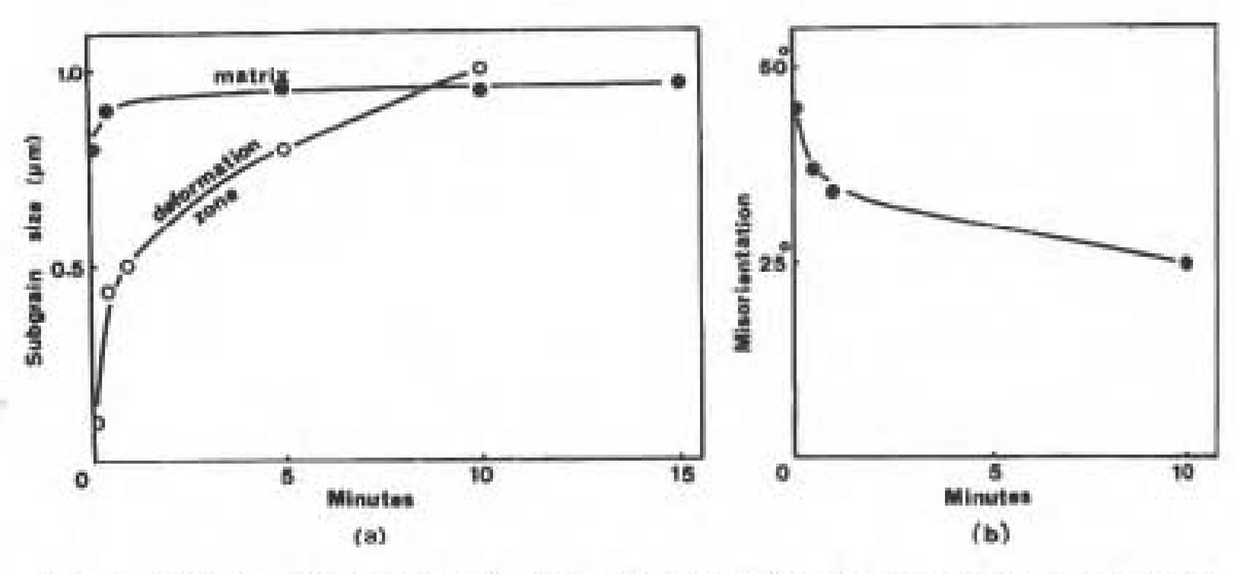



图 9-38 原位退火高分辨电镜观察得到的铝合金中 Si 颗粒附近的形变区内亚晶粒尺寸和位向差随时间的变化快（a）长大动力学；（b）形变区内的最大位向差（Humphreys，1980）

与基体之间的位向差并不很大。有人对此已作了证明（Drsand 和 Nes，1988），即他们在形变 Al-Mn 合金中发现，虽然 PSN 可在所有温度的退火后发生，但是在高温退火时所产生的织构与从形变区中心长大的晶核相一致，而低温退火后所产生的织构与在形变区以外区域开始长大的晶核相一致且与基体的位向差很小。

9.8.3.2 颗粒激发形核的效率

PSN的一个重要应用是控制再结晶合金的晶粒尺寸，尤其是制备细晶材料。如果每个颗粒形核成一个晶粒，那么所产生的晶粒尺寸将直接与单位体积的颗粒数量有关。如果在一个颗粒附近形核成几个晶粒，那么效率（晶粒/颗粒）可能大于1。然而，这种成倍形核通常只在颗粒尺寸大于5—10μm时发生，所以这一过程很少发生。如果颗粒尺寸趋近最小，那么形核效率非常低，也就不能得到细晶粒尺寸的材料（Wert等，1981）。

因为晶核是相互竞争的，所以，如果形核事件同时发生并且以相同的速率长大，那么我们只能得到高形核效率。对于颗粒间距很大的合金上述条件是可以满足的（如Humphreys，1977），但是，如果颗粒间距很小，或者如果晶核的长大受到其它因素的影响，如细小弥散粒子，那么形核效率可能会显著降低。颗粒在不同的情况下，如在晶界、剪切带等，可能会以不同的速率形核，然而，还没有找到这方面的直接证据。下面我们将讨论影响PSN的主要参数。

9.8.3.3 影响颗粒激发形核的因素

应变和颗粒尺寸

决定PSN能否发生的主要参数是应变量和颗粒尺寸。对于含Si颗粒的轧制铝合金来说，这一点可在图9-39中清楚地看到。

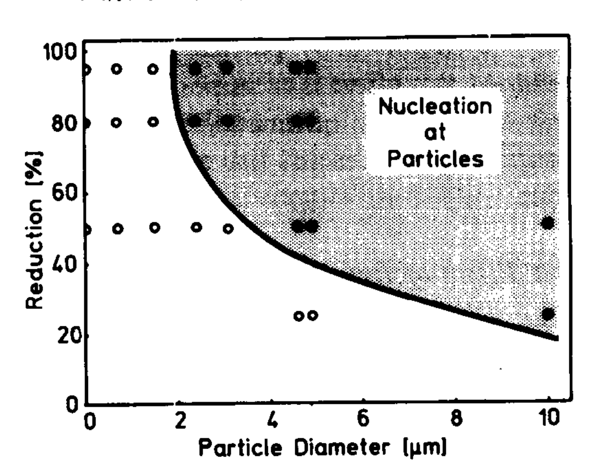



图9-39 轧制压下量和颗粒尺寸对颗粒激发形核的影响（Humphreys，1977）

在形变区以外发生晶核长大需要两个条件（Humphreys，1977）。首先，变形时必须产生具有足够位向差的形变区以产生大角晶界。使之实现的条件可以从图9-39中看到，与图9-34相比可以发现，上述条件是形核的必要但不充分条件，因为晶核也必须能够向具有储存能$E_S$的周围基体中长大。根据能量平衡，Humphreys将这一条件近似表示为

$$d_C = 4E_H/E_S = 4E_H/p_1 \tag{9-18}$$

式中$d_C$为临界颗粒直径，$E_H$为晶界能。

·p.410·

在形变合金中准确地预测 $E_S$ 值是很难的。然而,如果选取合理的数值(Humphreys, 1977)或者使用实验测定的亚晶粒数据，那么上面的公式可以给出与图 9-39 所示的相同的结果，表明上述长大准则是可信的。

颗粒分布的影响

实验结果表明（Gawne 和 Higgins，1971；Herbst 和 Huber，1978；Bay 和 Hanser，1979)，形核在成对或成组的颗粒附近优先发生，即使单个颗粒低于形核的临界尺寸。Kokew 等人（1988）对 Al-Si 合金试样中再结晶晶核的分布进行了研究，其中试样所含颗粒的直径接近图 9-39 所示的临界尺寸，结果也发现，形核在颗粒聚集的场所发生。

如果大颗粒的间距减小，那么再结晶可能会因颗粒的钉扎效应而受到抑制。因为这种效应在金属基复合材料的再结晶中非常突出，所以我们在下面将就 PSN 的这种钉扎效应作以讨论。

形变温度的影响

提高形变温度对 PSN 的发生可能会产生不良的影响。这里我们需要考虑形变温度对 PSN 两个准则的影响——形变区的形成和颗粒以外晶核的长大。

在高温下，位错可能绕过颗粒而不形成形变区。Humphreys 和 Kalw（1987）给出了形成形变区的临界应变速率的表达式：

$$\dot{\varepsilon}_C = K_1\exp(-Q_V/k_B T)/Td^2 + K_2\exp(-Q_B/k_B T)/Td^3 \qquad (9\text{-}19)$$

式中 $K_1$ 和 $K_2$ 为导出常数，$Q_V$ 和 $Q_B$ 分别为体扩散和晶界扩散的激活能。当颗粒很大时，第二项可以忽略。

当应变速率恒定不变时，使形变区形成的临界颗粒尺寸随温度的提高而增大。长大准则[公式(9-18)]也受温度的影响,因为在高温下储存能($E$)减小(Kalu 和 Humphreys, 1986)。Oscarsson 等人（1987）对铝合金 AA3004 的研究结果表明，在合金热轧的温度范围内，长大准则是 PSN 的重要条件。

### 9.8.4 颗粒的钉扎效应（Zener 拖曳）

·p.411·

弥散颗粒对晶界的移动起阻碍作用。这种效应就是所谓的 Zener 拖曳（Smith, 1948)。

当具有比能 $E_H$ 的晶界向球状颗粒移动时，假设颗粒的界面能不因晶界的经过而发生变化，则半径为 $r$ 的颗粒使晶界的面积减小了 $\pi r^2$，于是能量的减少量 $\Delta E$ 可以表示为

$$\Delta E = \pi r^2 E_H \qquad (9\text{-}20)$$

为了使晶界通过颗粒，必须对其施以力的作用，力 $p$ 的最大值为

$$p = \pi r E_H \qquad (9\text{-}21)$$

如果晶界为平面，并与颗粒自由相交，那么单位晶界面积的颗粒数为

$$N = 3F_V/2\pi r^2 \qquad (9\text{-}22)$$

于是作用在晶界上的钉扎力可以表示为

$$p_Z = 3F_V E_H/2r \qquad (9\text{-}23)$$

人们（Nes 等，1985；Hillert，1988 及 Doherty 等，1989）对 Zener 拖曳力进行的测定结果表明，公式（9-23）与实际相符合的极好。

如果颗粒起初是共格的，那么在晶界经过的过程中它们将失去共格，因此能量将会比以前显著提高。可见，共格的颗粒将比不共格的颗粒更能有效地钉扎晶界。能量的增加可足以使颗粒或是在新晶粒中转动到一个共格的位向，或是在晶界处溶解并在共格位向上重新沉淀（Grant 等，1984；Randle 等，1986；Ringer 等，1989）。

如果颗粒不呈球状，那么其形状将对钉扎力有一定的影响。而且颗粒的非均匀分布，尤其是夹杂的平面排列，将使材料中晶界的可动性呈现出各向异性（Nes 等，1985；Ringer 等，1989）。

在一定情况下，晶界作用于颗粒上的力实际上可能拖曳着颗粒与晶界一起移动（见 Ashby，1980）。然而，这种效果是不常见的，它可能受基体、颗粒或界面内的扩散所控制，并且只有对于小颗粒低体积分数情况下，当温很高时才可能发生。

虽然公式（9-23）已被广泛应用于完全再结晶材料中的晶粒长大，但是还没有用于初始再结晶，因为很难准确测定驱动力。

不过，可以肯定地说，颗粒的钉扎是含密排小颗粒合金中再结晶受到阻碍的原因，并且对再结晶后晶粒的长大起着重要作用（见 9.8.8 节）。

### 9.8.5 双峰合金及其晶粒尺寸的预测

很多商业用合金即含有大颗粒（$>1\mu m$）也含有小颗粒，其中大颗粒充当形核位置，小颗粒钉扎移动的晶界。

在这种情况下，驱动力被 Zener 钉扎力所抵消，形核的临界颗粒尺寸[公式(9-18)]于是变成：

$$d_C = \frac{4E_H}{P_1 - 3F_V E_H/2r} \tag{9-24}$$

可见，当 Zener 钉扎力增大时，PSN 的临界颗粒直径也将增大。因为在实际合金中存在着颗粒尺寸的分布，这意味着能充当晶核的颗粒会很少，因此再结晶的晶粒尺寸将会增大。

·p.412·

可充当晶核（N）的颗粒数为直径大于 $d_C$ 的颗粒数。晶粒尺寸 $D_N$ 可以近似地表示为

$$D_N = N^{-1/3} \tag{9-25}$$

在一种含有大颗粒的合金中，如果忽略其它的形核位置，那么 $N$ 就是直径大于 $d_C$ 的颗粒数。

人们对预测含颗粒合金的晶粒尺寸与颗粒直径的关系以及热力学的进程路径有着浓厚的兴趣。有人（New，1976，1985；Wert 和 Austin，1988）提出了商业用铝合金中再结晶模型，这些模型以前面所讨论的机制为基础。

关于形核有两种重要的情况可以考虑，部位饱和形核，即所有的形核事件均在退火开始时发生；Johnson-Mehl 动力学，即形核速率很低，而且恒为常数。

9.8.5.1 部位饱和形核

如果所有的晶核在同一时间形成，并且以相同的速率长大，那么在假设晶核均匀分布的情况下，正如公式（9-25）所表达的那样，最终晶粒尺寸就只决定于实际的晶核数（$N$）。当合金所含颗粒的体积分数很大且颗粒直径大于 $d_C$ 时，上述情况就可能发生。

9.8.5.2 Johnson-Mehl 动力学

如果在材料中存在有限数量的形核位置（$N$），并且形核速率为 $\overline{N}$，那么平均晶粒尺寸可以表示为（Johnson 和 mehl，1939）

$$D_N = (\overline{G}/\overline{N}N)^{1/4} \tag{9-26}$$

式中 $\overline{G}$ 为长大速率。

我们在第 9.6 节讨论过，高温下晶粒长大可能在再结晶完成之后发生，并且极限晶粒尺寸 $D_C$ 可由公式（9-27）给出。

再结晶后的晶粒尺寸与体积分数和小颗粒尺寸的关系如图 9-40 所示。当 $F_V/r$ 很小时，晶粒尺寸由晶粒长大所决定［公式（9-27）］，但是，当 $F_V/r$ 很大时，晶粒尺寸由形核所决定［公式（9-26）］。实际上，材料中的情况比这要复杂得多。但是，通过基础理论与半经验参量相结合，人们已经提出了实用的模型，它们能够预测商业用合金中的晶粒尺寸。

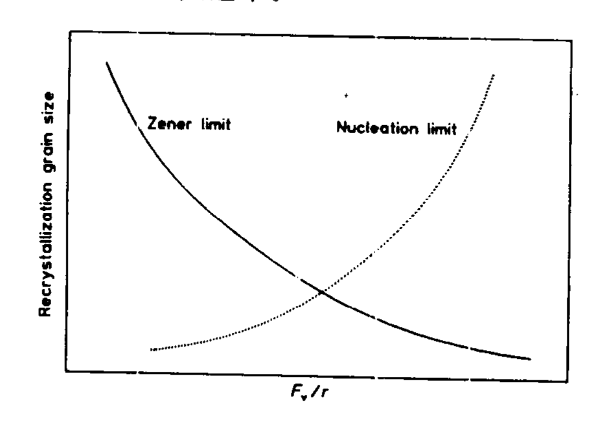



图 9-40 颗粒弥散度（$F_V/r$）对再结晶后晶粒尺寸的影响示意图。当 $F_V/r$ 增大时，极限晶粒尺寸和实际形核位置数为减小

## 9.8.6 颗粒增强复合材料

·p.413·

汽车工业和航空工业要求材料具有高比强度和高比刚度，颗粒增强金属基复合材料（如 SiC 增强铝基复合材料）在这些领域的应用已经受到人们广泛的关注。颗粒增强金属基复合材料的优点之一就是它们可以用传统工艺进行机械加工，因此，了解这种材料的再结晶行为尤为重要（见 Humphreys 等，1990）。

颗粒增强金属基复合材料所含颗粒的体积分数及颗粒尺寸（通常为 3—10μm）均很大，所以颗粒在通过颗粒激发形核来控制晶粒尺寸过程中起着重要的作用。如果每个颗粒产生一个再结晶晶粒，那么将会出现图 9-41 所示的晶粒尺寸与颗粒直径和体积分数之间的关系。从图中可以看出，在这些材料中可以得到很小的晶粒尺寸。

当材料中含有体积分数很大的大颗粒时，颗粒间距很小，钉扎效应将变得很显著，并且再结晶可能不会发生。上述现象发生的条件如图 9-41 所示。材料的退火行为［如再结晶后的晶粒长大（见 9.8.8 节）和材料制备过程中所产生的小颗粒］也可能受其它因素的影响，但是上述这些预测已经得到大量实验的证明（Humphreys 等，1990）。

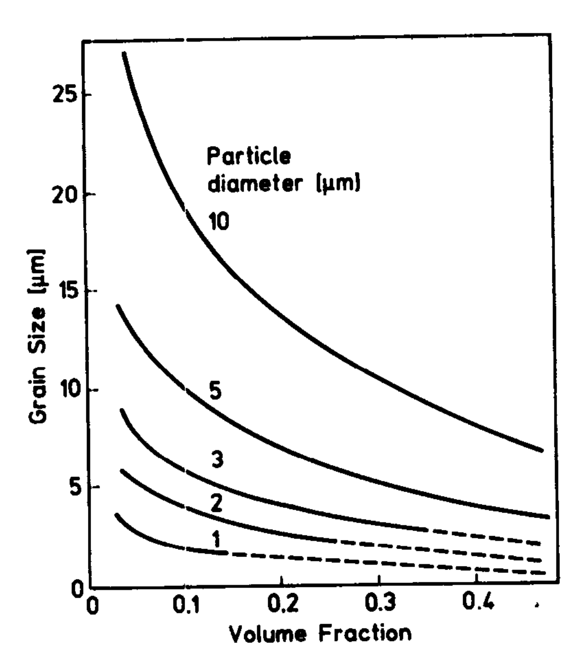



图 9-41 颗粒增强复合材料中预测的再结晶后的晶粒尺寸与颗粒尺寸和体积分数的关系。点划线表示此时钉扎效果可能阻止再结晶（Humphreys 等，1990）

### 9.8.7 沉淀析出与再结晶之间的交互作用

人们对 Al-Cu 和 Al-Fe 合金中沉淀析出与再结晶之间的相互作用已进行了广泛的研究（Hornbogen 和 Koster，1978）。如果一种过饱和固溶体经过形变和退火，那么除非沉淀析出开始之前再结晶已经完成，否则两个过程将会相互影响。在小角或大角晶界发生沉淀析出将阻碍回复和再结晶的进行，并且位错将自促进沉淀相形核。图 9-42 中示意地给出了再结晶行为与时间和温度之间的关系。

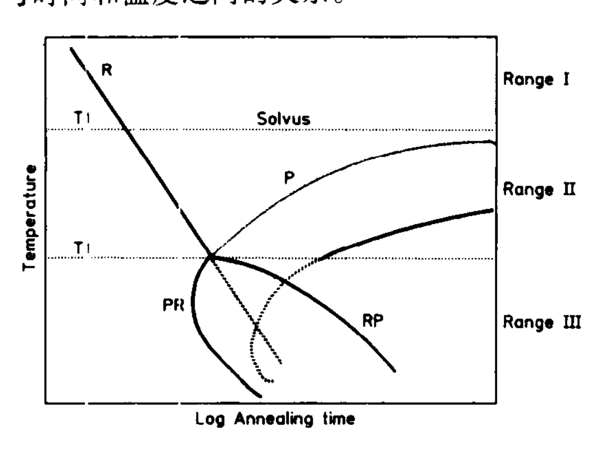



图 9-42 再结晶与沉淀析出之间的相互作用（Hornbogen 和 Koster，1978）

温度 $T_1$ 为溶解温度，超过这一温度时不会发生沉淀析出。

·p.414·

曲线 R 表示在不发生沉淀的情况下发生再结晶。

曲线 RP 表示在有颗粒存在情况下发生再结晶。

曲线 P 表示在不存在形变结构时发生沉淀析出。

曲线 PR 表示在有形变结构时发生沉淀析出。

实线表示实际发生的事件。

再结晶行为与温度有关，这里我们可以明确三个区域：

Ⅰ） $T > T_1$ 时沉淀析出不可能发生，所以再结晶行为与含溶质合金的再结晶行为相同。

Ⅱ） $T_1 > T > T_2$ 时再结晶在沉淀析出发生之前发生，所以再结晶行为与Ⅰ相同。

Ⅲ） $T < T_2$ 沉淀析出在再结晶之前发生。颗粒控制回复速率（见 9.3.4 节中的扩展回复）。最终再结晶可能发生。在一定情况下，非连续沉淀析出可能在移动的大角晶界上发生。

### 9.8.8 双相合金中的晶粒长大

在完全再结晶合金的晶粒长大过程中，其驱动力要比初始再结晶过程中的小得多。此时，第 9.8.4 节所讨论的颗粒对晶界的钉扎效应相对来讲更为重要。

公式（9-23）给出了一排颗粒作用在晶界上的钉扎力（$p_z$）。我们在第 9.4.1 节讨论过，晶粒长大过程中驱动力将随晶界曲率的增加而增大，其大小由公式（9-13）给出。通常来讲，我们希望当 $p_z = p_2$ 时晶粒直径达到 $D$ 后停止长大（$D$ 为极限晶粒尺寸或 Zener 极限），于是

$$D_Z = 4r/3F_V \tag{9-27}$$

有人（Gladman，1966；Nes 等，1985；Hillert，1988；Doherty 等，1989）对颗粒对晶界的钉扎作用作了更完善的处理，得出了与上述结论极相似的结果。

体积分数很低的小颗粒的钉扎作用足以显著地限制晶粒尺寸。例如，当颗粒直径为 50nm，体积分数为 $5 \times 10^{-3}$时得到的 $D_Z$ 为 67μm。

上述分析是将颗粒的钉扎力平均作用在晶界上，如果每个晶粒上的平均颗粒数目（$N_{PG}$）很多，那么这一作法可能是合理的。然而，如果 $N_{PG}$很小，那么我们希望颗粒主要位于晶界上（Hellman 和 Hillert，1975；Hutchinson 和 Duggan，1978）。在这种情况下，$P_Z$ 可近似表示为

$$P_Z = 3F_V D/8\pi r^2 \tag{9-28}$$

由公式（9-13）和（9-28），我们可以得出：

$$D_C = kr/F_V^{0.5} \tag{9-29}$$

其中 $k$ 约为 6。对于上述弥散颗粒，可得 $D_C$ 约为 4μm。

如果每个晶粒的颗粒数很少，公式（9-29）是否合理值得怀疑，该公式忽略了颗粒与晶界之间的关系。如果颗粒位于晶粒角处，那将出现更特殊的情况（Hellman 和 Hillert，1975）。

·p.415·

可以看出，当颗粒与晶界之间存在强烈的相互作用关系时，极限晶粒尺寸精确值的推导不尽合理。然而，有理由假设，当每个晶粒的颗粒数很少时，存在一个很小的极限晶粒尺寸 $D_C$，它可由公式（9-29）更为精确的形式给出。

我们应该按照两个极限晶粒尺寸考虑问题。如果材料结晶出一个尺寸小于 $D_C$ 的晶粒，那么希望晶粒长大到大约这一尺寸时停止长大。然而，如果初始再结晶产生一个尺寸大于 $D_C$ 的晶粒，那么希望晶粒能够长大成大于极限尺寸 $D_C$ 的晶粒。

正像 Cahn（1983）和 Doherty 等人（1989）所指出的那样，验证公式（9-27）和（9-29）的实验证据还极为缺乏，人们为此进行了大量的晶粒长大的计算机模拟（见 Anderson，1986；Doherty 等，1989），发现二维模拟结果与公式（9-29）相符合，而三维模拟结果表明该问题与 $F_V^{-0.33}$ 有关。

## 9.9 再结晶织构

金属发生再结晶后，新晶粒的晶体学取向可能与旧晶粒的截然不同。如果是这样的话，那么再结晶织构将不同于形变织构。织构对材料的机械和物理性能有很大影响，所以了解织构形成的根源极为重要。本卷第 10 章对金属机械加工过程中织构的控制作了详细的讨论。

在众多关于织构的文献报道中还存在着几个有争议的问题。更多关于织构的一般性内容可从文献中查到(Hatherly 和 Dillamore, 1975; Grewen 和 Huber, 1978; Nes 和 Hutchinson, 1989; Hatherly, 1990)。三年一次的关于织构的系列国际会议也为我们提供了很多参考资料。

织构可以按理想取向或取向组的形式描述。这里我们主要讨论因轧制及随后的退火而产生的织构，所涉及的材料为立方体对称材料。在这种情况下，我们将理想取向表示为（$hkl$）[$\mu\nu\omega$]，其中（$hkl$）为平行于轧制平面的晶界面，[$\mu\nu\omega$] 为平行于轧制方向的点阵矢量。有时织构有一个单一取向，如（113）[$21\bar{1}$]。然而，通常材料的织构对应于几个理想取向。因此，形变铝的织构可能包含取向（112）[111]，（011）[211] 和（427）[232]（见第 10 章 10.2.2 节）。

虽然上面这种描述方法方便而简洁，但是它们不能表明材料本身与这些取向接近到什么程度，而且如果材料只有一个弱的择优取向，那么这些描述是没有用的。极图可以将织构以图形的形式描述出来，它是从 X 射线衍射数据直接得到的。极图实际上是一个平面极射投影，投影面为试样的轧制平面。极密度常常用给出等极密度的等高线的方法来表示。图 9-43 为变形和退火后铜的〈111〉极图。

·p.416·

极图不能给出材料的所有取向，一个更好的描述织构的方法是利用位向分布函数(ODFs)。它们是三维图形，其中晶体三轴的位向是相对三个标准轴而绘制的。ODFs 是通过对几个极图中的数据进行数学分析而确定的，并且通常可以当作一系列二维截面。Hatherly 和 Hutchinson（1979）就本节所讨论的内容也作过论述，第 10 章第 10.2.3 节对此也作了讨论。

退火后的织构主要取定于两个因素：

——形核过程中所产生的位向；

——不同取向晶粒的相对长大速率。

多年以来，人们就这两个因素中哪个因素控制着最终织构这一问题展开了激烈的争

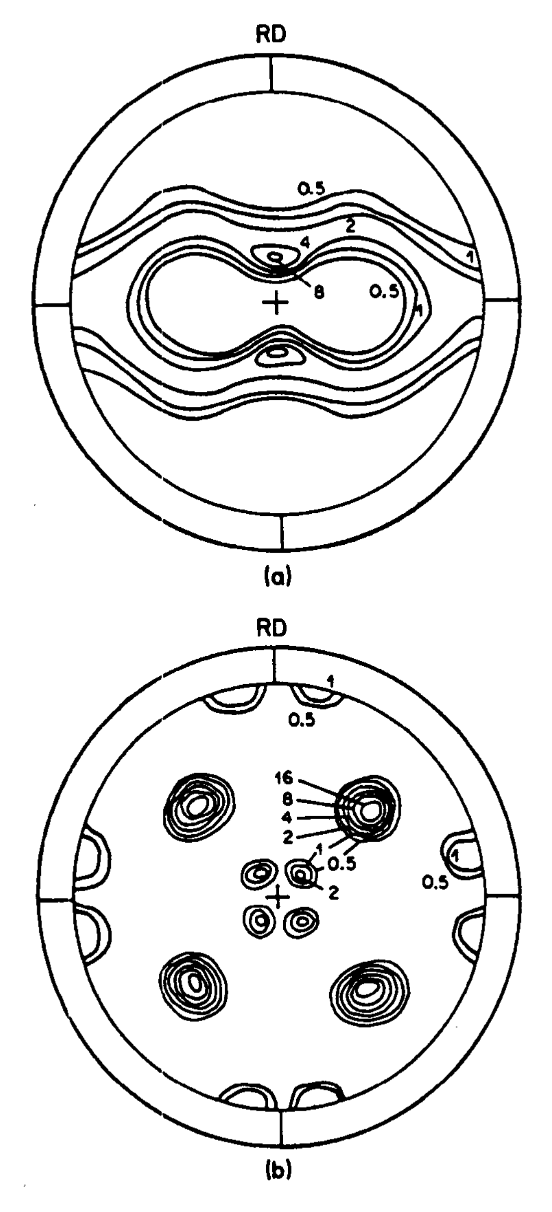



图 9-43 铜的（111）极图

(a)90%冷轧变形；(b)完全再结晶(Ridna 和 Hutchinson,1982)

论。有人认为，再结晶织构无论是在晶粒的优先形核（取向形核理论）方面还是在这种晶粒的优先长大（取向生长理论）方面都有它的根源（见 Hotherly，1990)。

为了从实验上证实这些理论，有人测定了体试样中的织构。对于在亚微米范围内发生的过程来说，这是一个极不适合的方法。近年来，微观织构测量方法有了很大进步，它能将显微组织与局部织构建立起联系，并能为我们更好地了解退火织构的形成提供各种信息（见第 10 章，第 10.2.5 节和 10.3.4 节)。

人们发现，位向范围有限的晶核可以在一定情况下形成，并且决定着最终织构。另外，人们还发现，某些位向晶粒的长大更为迅速。一般来讲，最终织构形成是由这两个因素共同决定的，两者所起作用的大小存在一定的比例关系，它会因材料、形变和退火条件的不同而变化。

·p.417·

### 9.9.1 位向对形核的影响

我们在第 9.4.5 节讨论过，再结晶晶粒产生于形变材料的一个很小区域，因此它将具有那个区域的位向。虽然在形变材料中存在着这一位向，但是该种位向可能并不很多，不足以用来进行体材料织构的测量，因此，一般来讲不可能是形变织构的重要成分。

在第 9.4.5 节我们讨论了几种不同的再结晶位置，每一种位置都可能产生一种或多种织构成分。

#### 9.9.1.1 转变带

一个转变带将一个旧晶粒分成不同的部分，该晶粒经受了不同类型的变形而且各个新的部分向着不同的但是稳定的最终位向发生转动（Hu，1962）。因此，一个转变带是一个跨越两个相邻织构成分的区域，该区域具有较大的位向梯度。Dillamore 和 Katoh（1974）预测，在面心立方金属中，含有立方体取向（001）［100］的转变带将要产生。Ridha 和 Hutchinson（1982）已从实验上证明了这一点。他们发现，这种取向的极薄扁平状区域在立方体取向的晶粒中形成了。这些晶核的产生无疑是得益于它们的形状。Hjelen 和 Nes（1986）在铝中也发现了类似的立方体晶核，但只存在于（112）［111］晶粒内的转变带中。

#### 9.9.1.2 剪切带

剪切带也是再结晶的重要场所。然而，预测剪切带中所产生的织构更为困难。例如，有人（Haratani 等，1984）在钢的剪切带中发现了 Goss 成分（110）［001］。但是，在铜中由剪切带形成的晶核其位向范围极宽（Ridha 和 Hutchinson，1982）。

#### 9.9.1.3 原晶界

应变诱发晶界迁移是小变形后晶界迁移的一个重要机制，它可以产生大变形材料中大量出现的织构成分。有人（Inokuti 和 Doherty，1977）认为钢中的（001）［110］和（112）［110］取向就是通过这种方式形成的。

#### 9.9.1.4 第二相颗粒

人们发现，在大的第二相颗粒附近也可以形核而产生晶粒，这些晶粒的位向反映了形变区的位向。在单晶体中所产生的位向范围极为有限，再结晶形成了明显的织构（Humphreys，1977）。然而，在多晶体中，颗粒附近可以产生较大的位向范围，导致形变织构的严重弱化，没有新织构成分形成（Humphreys 和 Juul Jensen，1986；Humphreys 和 Kalu，1990b）。

### 9.9.2 位向对晶粒长大的影响

·p.418·

我们在第 9.5 节已经讨论了位向对晶粒长大的影响。已经发现，当相对于〈111〉

轴存在一个位向差时，晶粒的长大速率最大。在小变形单晶体中更是如此。对于铝，当位向差约为40°时长大速率最大，而对于铜相应的最大位向差接近30°。对于大变形多晶体，情况很复杂，这是因为形变材料的位向在短距离内发生变化，使得新旧晶粒之间没有准确的位向关系。Hatherly指出，由于少量杂质的严重影响，有些结果仍令人费解。

另一个必须考虑的因素是形变织构是异质的，不同的显微组织区域包含不同的形变织构成分。因此，考虑到定向长大，一个模型必须考虑局部形核及其环境。现在，有人已就微观织构展开工作（Hjeleh等，1990），这可以使我们得到更加完善的织构形成理论。

我们已在第9.4.5节中讨论过孪晶在再结晶中的作用。孪晶能提供新的位向，并且能够产生具有适当取向的晶粒而使其快速长大。关于在退火过程中孪晶在何种条件下决定着金属中的织构，尤其是具有较高层错能金属中的织构仍然存在着争议。Hatherly（1990）对此作了精辟的论述。

### 9.9.3 织构成分之间的竞争

最终织构的产生是形核和长大过程中位向选择的结果，在很多材料中可以形成几种织构成分，它们源于不同的显微组织位置。对于不同的织构成分，其形核和长大速率可能会随着时间变化而改变，这给最终织构的预测带来了困难。

我们以含有一些大的第二相颗粒的商业纯铝的再结晶为例来加以说明。在退火过程中我们对各织构成分的长大进行跟踪，结果如图9-44所示。起初的显微组织观察表明，

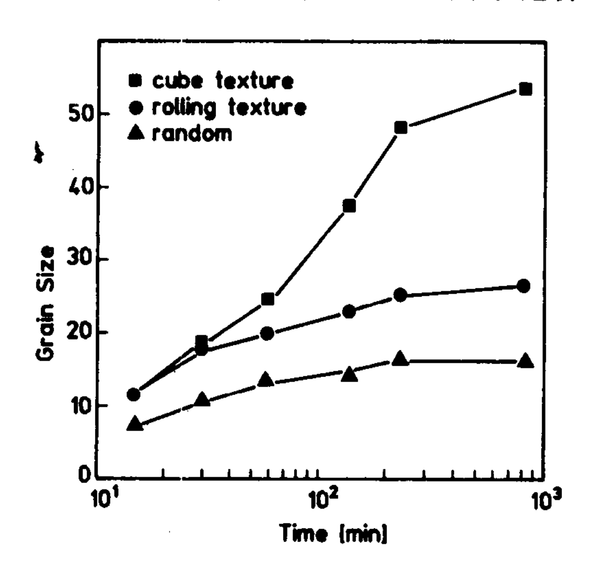



图9-44 商业纯铝的部分再结晶试样中不同位向的平均晶粒尺寸与时间的关系（Juul Jensen等，1985）

形核主要发生于颗粒附近（任意成分）。然而，在退火过程中，这些晶粒缓慢长大，其中轧制织构的晶粒（在旧晶界处形成的）则以更快的速率长大，而立方体晶粒的长大最为迅速，并且在最终织构中这一成分的含量很高。这一例子说明，在决定最终织构的形成中位向的选择，不同的长大速率以及各织构成分之间的竞争均起了极为重要的作用。

·p.419·

# 9.10 热变形中的退火过程

在金属热加工时所发生的形变过程中，金属可能会因回复和再结晶而发生软化。在这种情况下我们称该过程为动态回复和动态再结晶，用以区别于前面所讨论过的在静态退火过程中发生的回复和再结晶过程。虽然静态和动态过程有着很多共同的特点，但是形变和软化同时发生产生了一些有趣且重要的影响。

上述这些机制在热轧、挤压或锻造等过程中发生，它们非常重要，这是因为它们降低了材料的流变应力而使之更易于变形，它们也可能决定着所加工材料的织构和晶粒尺寸。热加工和蠕变的本质区别在于它们的应变速率不同。热加工一般在大于 1/5 的应变速率下进行，而通常的蠕变速率低于 $10^{-5}$/s。不过在很多情况下两种变形存在着相同的机制。近年来，人们就金属的热加工进行了广泛的基础与应用研究（Sellars，1981；Roberts，1984；Sakai 和 Jonas，1983；Sellars，1986；Jonas，1990；Sellars，1990）。

## 9.10.1 热加工过程中的流变应力

塑性变形过程中，位错运动、增殖并交互作用，随着位错密度增加流变应力增大。如果在形变过程中发生了位错回复（见 9.3 节），则流变应力减小。实际上，当作为驱动力的位错密度显著增加时，即使在低温下也能发生动态回复。然而，在高温变形过程中，会发生大量的回复，流变应力趋于饱和，常常达到一个稳态流变应力（见图 9-45）。图 9-45 中的这条曲线是典型的铝的应力-应变曲线，我们知道，铝只会因回复而发生动态软化。

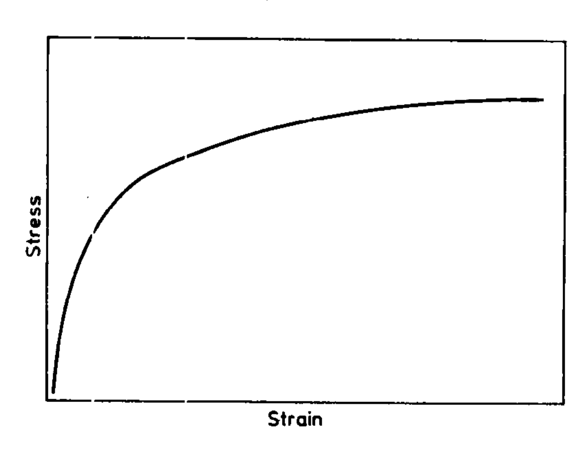



图 9-45　只因动态回复而发生的恢复

然而，如果材料发生了动态再结晶，那么其流变应力通常会出现一个峰值，见图 9-46，这个峰大约对应于再结晶的开始，在有些情况下还会出现多峰现象，见图 9-46 中下边那条曲线。

在热加工过程中，稳态流变应力（$\sigma_S$）与温度及应变速率有关，这些参数可以通过一个经验公式联系起来，该公式与适用于蠕变的公式具有相同的形式：

·p.420·

$$\dot{\varepsilon} = K\sigma^n \exp(-Q/k_B T) \tag{9-30}$$

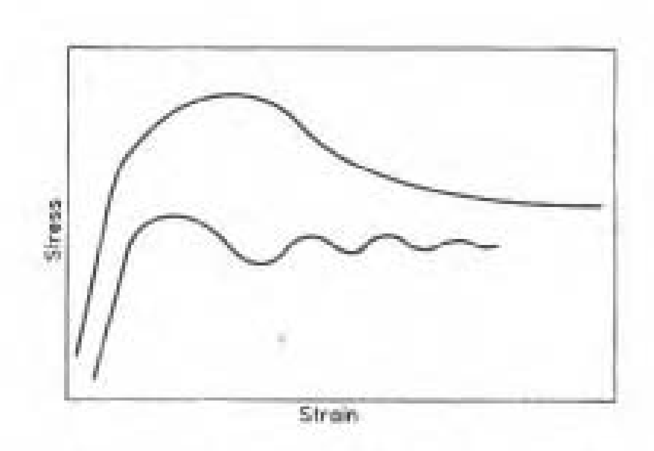



图 9-46　因动态再结晶而发生的恢复。应力-应变曲线即有单峰也有多峰

式中 $K$ 为常数。人们也常常使用其它的关系式（Roberts，1984）。有时蠕变和热加工的激活能相同（如铝），而且接近自扩散的激活能。然而，在大多数钢中，热加工的激活能比蠕变和自扩散激活能要大得多。

### 9.10.2　动态回复

与 9.3 节讨论的静态回复机制相同，动态回复的基本机制也是位错的攀移和滑移。位错形成亚晶粒，它们长大并进一步变形，而新的亚晶粒又在旧的亚晶粒中形成。

亚晶粒通常趋于保持等轴形状，而且在发生 1% 的变形后亚晶粒结构常常达到稳定状态。亚晶粒直径与流变应力有关，它们之间存在着类似于公式（9-11）所表示的关系。在有些情况下，例如对于纯铝，稳态结构形成后，亚晶粒之间的位向差保持不变（McQueen 和 Jonas，1975）。然而，对于其它材料，随着应变的增大，亚晶粒之间的位向差是达到饱和了还是继续增大仍不清楚。

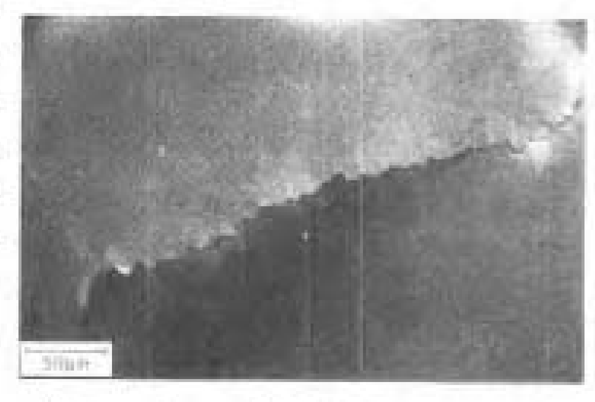


图 9-47　在 Al-Mg 合金的动态回复过程中形成的锯齿状晶界

在高温动态回复过程中，晶界变成锯齿状，锯齿波长接近于亚晶粒尺寸，见图 9-47。人们认为这种局部晶界迁移是局部位错密度差造成的。

### 9.10.3　动态再结晶的特征

动态再结晶的过程极为复杂，人们对它的认识还不全面。动态再结晶的类型多种多样，我们可以对其作以简单的描述。在动态再结晶过程中，新的晶粒逐渐形成，进而吞食形变基体。当材料继续变形时，新晶粒中的位错密度增加，因而使长大的驱动力降低，直止长大停止。

·p.421·

动态再结晶的一般特征如下（例如，Roberts，1984）：

——当形变量达到临界变形值 $\varepsilon_0$ 时动态再结晶才能发生。这一应变量对应于应力

应变曲线中峰出现之前的应变量。

——虽然在低的（蠕变）应变速率下临界应变可能再次增加，但是 $\varepsilon_0$ 随着流变应力（$\sigma_s$）的降低而稳步减小（Sellars，1978）。

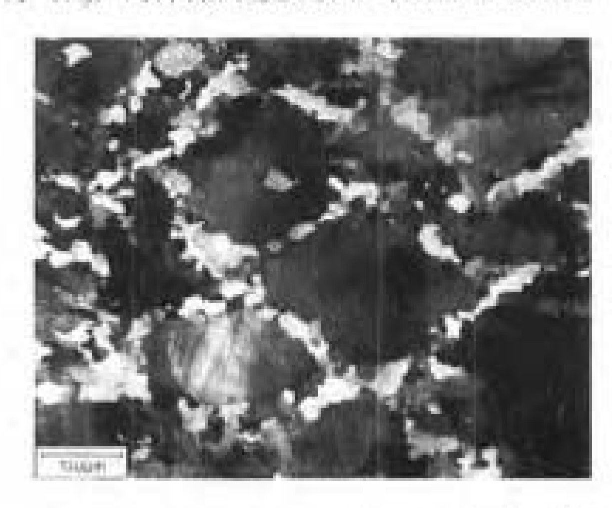


图 9-48　镁中旧晶界处产生的动态再结晶晶粒（Ion 等，1982）

——动态再结晶晶粒尺寸（$D_R$）随流变应力（$\sigma_s$）的降低而单调增大，其经验关系式如下：

$$\sigma = k_1 + k_2 D_R^{-q} \qquad (9\text{-}31)$$

式中 $q$ 的取值范围为 0.5—0.8。在整个显微组织中不发生晶粒长大，晶粒尺寸保持不变。

——虽然材料中动态再结晶动力学随初始晶粒尺寸的减小而得到加速，但是，$\sigma_s$ 和 $D_R$ 几乎与初始晶粒尺寸（$D_0$）无关。

——动态再结晶通常在事先存在的晶界处开始（图 9-48）。当应变速率很低且初始晶粒尺寸很大时，晶内形核变得更为突出。

### 9.10.4　动态再结晶的条件

目前，人们已经提出了几种动态再结晶模型。不管形核机制如何，动态结晶晶粒的长大均取决于位错的分布和密度，它们提供了晶粒长大的驱动力。根据 Roberts 和 Ahlblom（1978）提出的模型，图 9-49 示意地表示出了移动晶界附近的位错密度。A 处的晶界正在从左向右移向未发生再结晶的具有高位错密度 $\rho_0$ 的材料。当晶界移动时，再结晶使位错密度逐渐减小为 0。然而，继续的变形使新晶粒中的位错得到提高，在移动晶界的后面增加（$\rho_x$ 为晶界后面距晶界 $X$ 远处的位错密度），并在距移动晶界很远处趋于 $\rho_0$ 值。

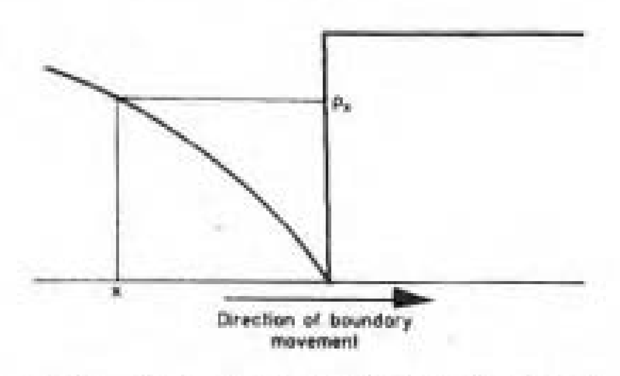



图 9-49　动态再结晶过程中位错密度分布的示意图（Roberts 和 Ahlblom，1978）

假设形核遵循弓出模型（Bailey 和 Hirsch，1964），那么为使晶粒形核，驱动力（$\rho_0 - \rho_x$）必须在最小距离 $X_C$ 处达到一个临界值。

如果我们将 Roberts 和 Ahlblom 的分析（1978）进行化简，那么在参数 $\rho^3 M\varepsilon^{-1}$达到一个临界值时动态再结晶发生，其中 $M$ 为晶界可动性。在铝和纯铁等材料中，回复迅速发生，参数 $\rho^3 M\varepsilon^{-1}$强烈地决定于位错密度，永远达不到临界值。所以只发生动态回复。然而，在层错能较低的材料中（如钢、镍和不锈钢），回复缓慢，位错密度可增加到能使动态再结晶发生的数值。

### 9.10.5 动态再结晶过程中显微组织的评价

如图 9-50（a）所示，动态再结晶一般开始于旧晶界处。新晶粒在长大着的晶粒的边界形核，这样便形成了再结晶晶粒的增厚带［见图 9-50（b）］。如果初始晶粒尺寸与再结晶晶粒尺寸之间存在很大的差异，那么可能会形成晶粒的“项链”结构［图 9-50（b）和图 9-51］。当应变达到足够大时，材料将发生完全再结晶［图 9-50（c）］。对于再结晶晶粒的尺寸是由形变过程中因驱动力的减小而使长大停止决定还是由新晶粒在移动晶界上的形核决定还不完全清楚。

如图 9-46 所示，动态再结晶材料的应力-应变曲线可以由单峰或几个峰来表征。Luton 和 Sellars（1969）用动态再结晶动力学解释了这种现象。当应力很低时，在再结晶第二个循环开始之前材料发生了完全再结晶，于是又重复这一过程。因此，与位错密度有关的流变应力便随着应变而波动。当应力很高时，在前一次再结晶完成之前后续的再结晶循环开始。因此在第一个峰出现之后材料总是处于部分再结晶状态，应力-应变曲线是光滑的，只产生一个单峰。

·p.423·

Sakai 和 Jonas（1983）认为，应力-应变曲线的形状取决于再结晶晶粒与初始晶粒尺寸之比($D_0/D_R$)。如果($D_0/D_R$) > 2，那么会产生图 9-50（a—c）所示的显微组织，材料总是处于部分再结晶状态，而且形成具有单峰的应力-应变曲线。然而，如果 $D_0/D_R$

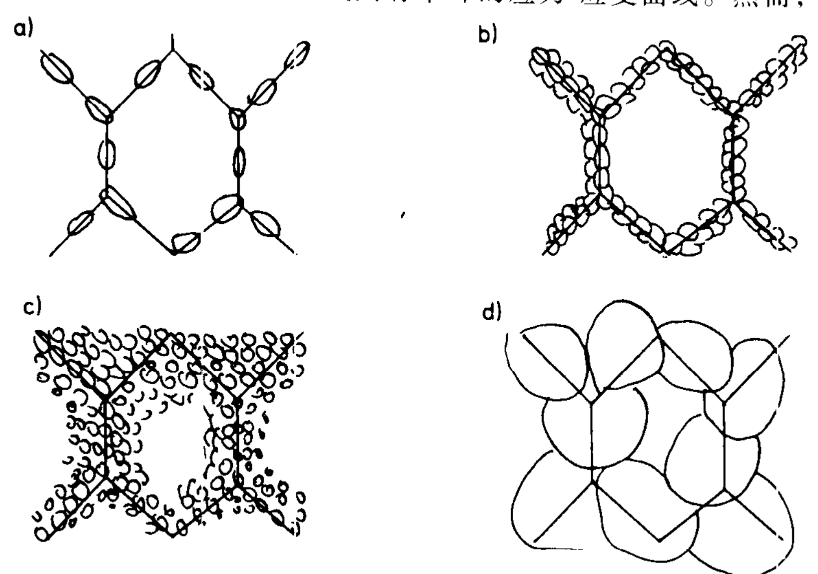



图 9-50　动态再结晶过程中产生的显微组织

（a—c）表示在高应力下产生的细晶结构；（d）表示在低应力下形成的大晶粒尺寸，初始晶粒结构已表示出

<2，那么新晶粒会在大约相同的时间产生，因为有足够的位置使再结晶在一个循环内完成（如旧晶界），见图 9-50（d）。在这种情况下，将会产生波动的应力-应变曲线。

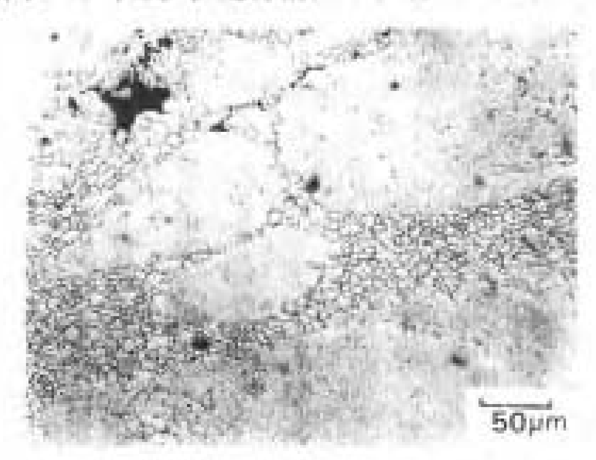



图 9-51　动态再结晶过程中产生的"项链"式显微组织

我们可以用动态再结晶模型较准确地预测再结晶动力学及最终晶粒尺寸。现在人们正将这一模型广泛应用于钢的热力学过程之中（例如 Sellers，1986，1990；Jonas，1990）。

### 9.10.6　亚动态再结晶

一旦超过动态再结晶的临界应变（$\varepsilon_C$），材料中将会出现再结晶晶核。如果变形停止，但退火仍在继续，那么这些晶核将发生无孕育期长大而进入异质的部分动态再结晶的基体。人们称之为亚动态再结晶。未再结晶区也可能随后发生静态再结晶，于是静态和亚动态再结晶可能共存。对由亚动态再结晶所产生的晶粒比单独由动态再结晶所产生的晶粒小还是大这一问题还存在争议（见 Roberts，1984）。

### 9.10.7　动态再结晶机制

对高温下发生的动态过程的微观机制的研究所涉及的问题很多，所以人们对动态再结晶机制的了解仍不够全面。

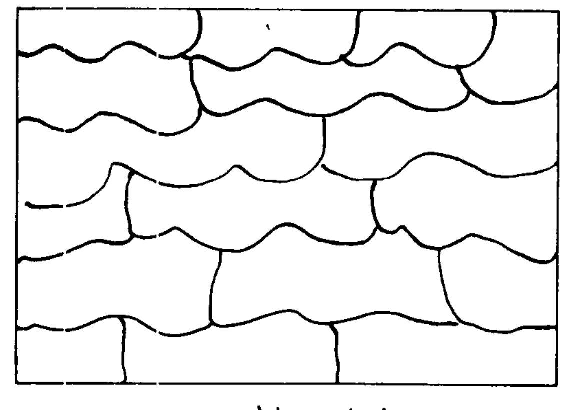
#### 9.10.7.1　单晶体中的动态再结晶

人们对单晶体动态再结晶的基本问题进行了深入的研究（Mecking 和 Gottstein，1978）。在铜单晶体中，再结晶先由大的亚晶粒形核，它是通过对孪晶进行反复退火以形成高可动性晶界而产生的。然而，由于材料中的动态再结晶总是与晶界相联系，所以我们不能仔细考虑动态再结晶方面的问题。

#### 9.10.7.2　晶界形核

·p.424·

动态再结晶在大角晶界发生，它可能是原有晶界、动态再结晶晶粒晶界或者是因变形而产生的形变带的边界。作为动态再结晶的前奏，人们经常观察到晶界的突出，这可能是一种与应变诱发晶界迁移（9.4.5 节）密切相关的机制在起作用。


a) Low strain

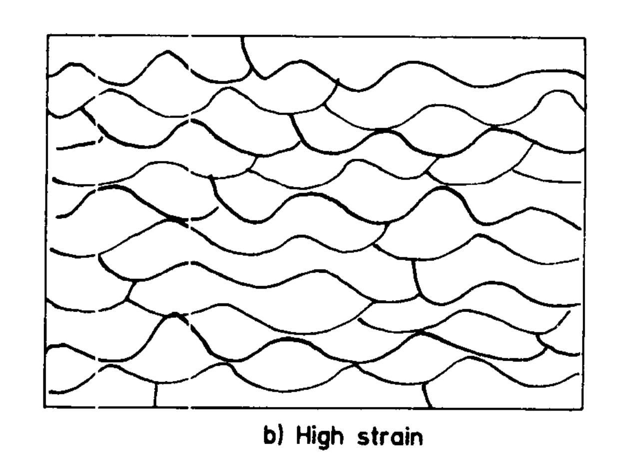

b) High strain

图 9-52 热加工过程中锯齿形晶界碰撞的示意图
(a) 低应变；(b) 高应变

9.10.7.3 晶界碰撞

如图 9-47 所示，在动态回复［图 9-52 (a)］过程中晶界形成锯齿。在高轧制应变下，如果这些锯齿的波长与晶粒的厚度相差不多的话，那么将会发生晶界的相互渗透［图 9-52 (b)］。这会导致小的等轴结构的再结晶晶粒的形成（图 9-53）。然而，没有再结晶的发生，并且这不能被作为动态再结晶。Humphreys (1982) 给出了晶界发生碰撞时应变的近似表达式：

$$\varepsilon = K - \ln(D_0\sigma) \tag{9-32}$$

9.10.7.4 晶格转动引起的动态再结晶

大量的事实表明，在某些材料中，具有大角晶界的新晶粒可能通过变形过程中亚晶粒的向前转动而形成。这就是应变诱发现象，不应与 9.3.3.2 节讨论的静态亚晶粒转动相混淆。

·p.425·

在这一机制中，与晶界相邻的亚晶粒在材料发生变形时向前转动。旧晶粒从中心到边界产生了位向差梯度。在旧晶粒的中心，亚晶粒可能没有完全形成或可能具有很小的位向差。靠近晶界处，位向差增大，在高应变时可能形成大角晶界。这一机制首先是在

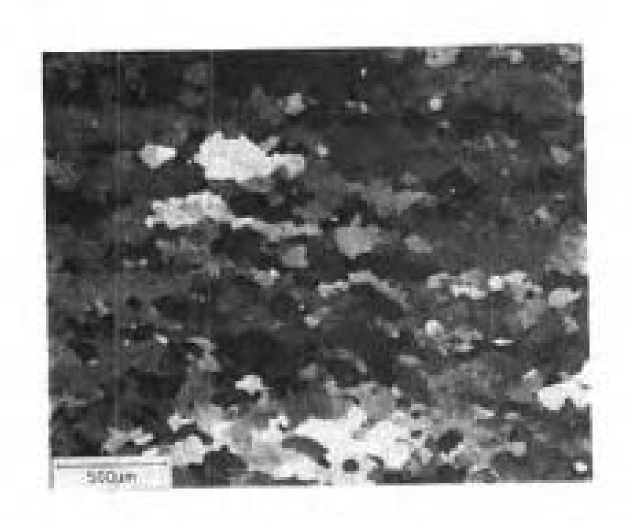




图 9-53 Al-Mg 合金中因晶界碰撞而产生的显微组织（Drury 和 Humphreys，1986）

无机物中发现的（Poirier 和 Guillope，1979），后来在很多非金属水晶体中也发现了。另外，这一机制也发生在含有大量溶质添加物的金属中，尤其是 Al-Mg 合金（Drury 和 Humphreys，1986）和 Al-Zn 合金（Gardner 和 Grimes，1979）。图 9-54 表明，在 Al-50%Mg 合金的显微组织中的原有晶界处形成了一层亚晶粒。

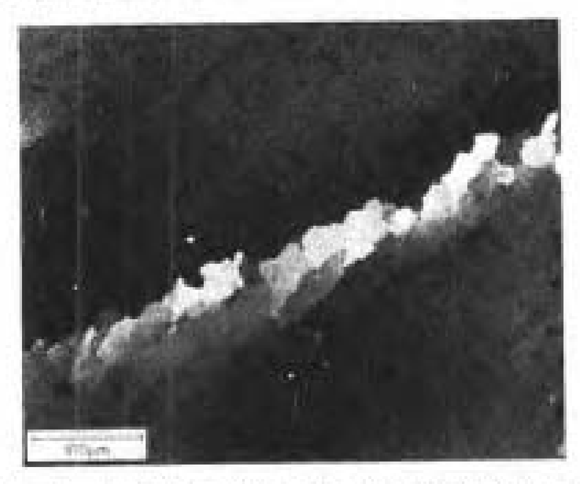


图 9-54 Al-Mg 合金变形过程中因晶格转动而在晶界附近产生位向差（Drury 和 Humphreys，1986）

实验表明，在含有细小弥散第二相颗粒的合金中也可能会发生类似的过程。颗粒钉扎亚晶粒而阻止其长大，并且发现（Nes，1979）在形变过程中亚晶粒的位向差逐渐增大。有人认为（Watts 等，1976；Jiowell，1983），在超塑性铝合金的热力学加工过程中，细晶显微组织的产生与这种机制的作用有关。

## 9.11 参考文献


Abbruzzese，G.，Lücke，K.（1986）．*Acta Metall*，34，905．

Ahlborn，H.，Hornbogen，E.，Köster，U.（1969）．*J. Mater. Sci*．4，944．

Anderson，M.（1986）．*Proc. 7th. Int. Riso Symposium. Riso. Denmark*：Hansen，N.（Ed.），p. 15．

Anderson，M. P.，Grest，G. S.，Srolowitz，D. J.，Sahni，P. S.（1984）．*Acta Metall* 32，783．

Ashby, M. F. (1970), *Phil. Mag.* 21, 399.

Ashby, M. F. (1980), *Proc, 1st Int. Riso Synp., Riso. Denmark*: Hansen. N. (Ed.), p. 325.

Aust. K. T., Rutter, J. W. (1959), *Trans AIME* 215. 119 and 608.

Avrami, M. J. (1939). *Chem, phys.* 7, 103

Babcock, S. E., Balluffi, R. W. (1989), *Acta Metall.* 37, 2367.

Bailey, J. E., Hirsch, P. B. (1964), *Proc. Royal Soc.* A267, 11.

Baker, I., Martin, J. W. (1983), *Metal Sci.* 17, 459.

Bay, B., Hansen, N. (1979), *Metall. Trans* A 10, 279.

Beck, P. A., Sperry, P. R. (1949), *Trans. AIME* 180, 240

Beck, P. A., Sperry, P. R. (1950), *J. Appl. Phys.* 21, 150.

Bellier, S. P., Doherty, R. D. (1977), *Acta Metall.* 25, 521

Berger, A., Wilbrandt, P. J., Erns, F., Klement, U., Haasen, P. (1988), *Prog. Mater. Sci.* 32, 1.

Burke, J. E. (1949), *Trans. AIME* 180, 73.

Cahn, J. W., Pedawar, G. E. (1965), *Acta Metall.* 13. 1091.

Cahn, R. W. (1949), *J. Inst. Metals* 76, 121.

Cahn, R. W. (1983), in: *Physical Metallurgy* Cahn. R. W., Haasen, P. (Eds.). New York: Elsevier Science Pulishers. 3rd edition. p. 1595.

Cahn, R. W. (1990), in: *High Temperature Aluminides and Intermetallics*. Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.), TMS, P. 245.

Chan, H. M., Humphreys, F. J. (1984), *Proc Electron. Micr. Soc. of America* 476.

Channon, S, Walker, H. (1953), *Trans. AIME* 45, 200.

Cotterill, P., Mould, P. R. (1976) *Recrystallization and Grain Growth in Metals*. Surrey. U. K: Surrey Univ. Press.

Davies, G. G., Stoloff, N. S. (1966), *Trans. AIME* 236, 1605.

Detert, K. (1978), in: *Recrystallization of Metallic Materials*: Haessner. F. (Ed.), Stuttgart: Dr. Riederer Verlag. p. 97.

Dillamore, I. L., Katoh, H. (1974), *Metal Sciences* 8, 73.

Dillamore, I. L., Morris, P. L., Smith, C. J. E., Hutchinson, W. B. (1972), *Proc. Royal Soc.* 329A, 405.

Doherty, R. D. (1974), *Metal. Sci J.* 8, 32.

Doherty, R. D. (1978), in: *Recrystallization of Metallic Materials*: Haessner, F. (Ed.), Stuttgart: Dr. Riederer Verlag. p. 23.

Doherty, R. D., Martin, J. W. (1962), *J. Inst. Metals.* 91, 332.

Doherty, R. D., Martin, J. W. (1964), *Trans. ASM* 57, 874.

Doherty, R. D., Martin, J. W. (1976), *Stability of Microstructure in Metallic Systems*. Cambridge: Cambridge University Press.

Doherty, R. D., Rollett, A. R., Srolovitz, D. J. (1986), *Proc. 7th Int. Riso Symposium, Riso, Denmark*: Hansen, N. (Ed.), p. 53.

Doherty, R. D., Li, K., Kashyup, K, Rollett, A. D., Anderson, M. P. (1989), *Proc 10th Int, Riso Symp. Riso, Denmark*: Bilde-Sorensen. J. (Ed. , p. 31.

Drury, M. J., Humphreys, F. J. (1986), *Acta Metall.* 34, 2259.

Duggan, B. J., Hutchinson, W. B. Hatherly M. (1978), *Scripta Metall.* 12, 1293.

Faivre, P., Doherty, R. D. (1979), *J, Mater. Sci.* 14, 897.

Gardner, K. J., Grimes, R. (1979). *Metal Sci.* 13, 216.

Gawne, D. T., Higgins, R. A. (1971), *J. Mater. Sci.* 6, 403.

Gladman, T. (1966), *Proc Royal Soc.* A294, 298.

Gleiter, H. (1969), *Acta Metall.* 17, 853.

Grant, E., Porter, A., Ralph, B. (1984), *J. Mater. Sci.* 19, 3554.

Grewen, J., Huber, J. (1978), in: *Recrystallization of Metallic Materials*: Haessner, F. (Ed.), Stuttgart: Dr. Riederer Verlag. p. 111.

Haessner, F., Hofmann, S. (1978), in: *Recrystallization of Metallic Materials*: Haessner, F. (Ed.), Stuttgart: Dr. Riederer Verlag, p. 63.

Haratani, T., Hutchinson, W. B., Dillamore, I. L., Bate, P. (1974), *Metal Science* 18, 57.

Hatherly, M. (1982), *Proc. 6th. Int Conf. on Strength of Metals and Alloys*. Melbourne: Pergamon.

Hatherly, M. (1990), in: *Recrystallization*, 90: Chandra, T. (Ed.), Wollongong. Australia: TMS, p. 59.

Hatherly, M., Dillamore, I. L. (1975), *J. Australian Inst. Metals*. 20, 71.

Hatherly, M., Hutchinson, W. B. (1979), *An Introduction to Textures in Metals*. London: The Institute of Metals.

Hellman, P., Hillert, M. (1975), *Scand. J. Metall*. 4, 211.

Herbst, P., Huber, J. (1978), in: *Texture of Metallic Materials*. Gottstein, Lucke (Eds.). Berlin: Springer. p. 452.

Higgins, G. T. (1974), *Metal Sci. J* 8, 143.

Hillert, M. (1965), *Acta Metall*. 13, 227.

Hillert, M. (1988), *Acta Metall*. 36, 3177.

Hjelen, J., Orsund, R., Nes, E. (1990), *Acta Metall*., in press.

Hjelen, J., Nes, E. (1986), *Proc 7th Int. Riso Symposium. Riso, Denmark*: Hansen, N. (Ed.), p. 367.

Hornbogen, E. (1970), *Praktische Metallographie* 9, 349.

Hornbogen, E. Köster, U. (1978), in: *Recrystallization of Metallic Materials*. Haessner, F. (Ed.), Stuttgart: Dr. Riederer Verlag GmbH, p. 159.

Hu, H. (1962), *Trans. Met. Soc. AIME* 224, 75.

Huber, J., Hatherly, H. (1980), *Z. Metallkde*. 1. 15.

Hull, D., Bacon, D. J. (1984), *Introduction to Dislocations*. 3rd edn. New York: Pergamon.

Humphreys, F. J. (1977), *Acta Metall*. 25, 1323.

Humphreys, F. J. (1979a), *Metal Science* 13, 136.

Humphreys, F. J. (1979b), *Acta Metall*. 27, 1801.

Humphreys, F. J. (1980), *Proc 1st Int. Riso Symp., Riso. Denmark*: Hansen. N. (Ed.), p. 35.

Humphreys, F. J. (1982), *Proc. 6th Int. Conf. on Strength of Metals and Alloys*. Vol. 1: Gifkins, R. (Ed.), Melbourne: Pergamon Press, p. 625.

Humphreys, F. J. (1985), in: *Dislocations and Properties of Real Materials*: Loretto, M. H. (Ed.). London: Inst. Metals. p. 175.

Humphreys, F. J., Juul Jensen, D. (1986), *Proc. 7th Int. Riso Symposium, Riso, Denmark*: Hansen, N. (Ed.).

Humphreys, F. J., Kalu, P. N. (1987), *Acta Metall*., 35. 2815.

Humphreys, F. J., Kalu, P, N. (1990a). *Acta Metall*. 38. 917.

Humphreys, F. J., Kalu. P. (1990b), *Proc, 9th Int. Conf on Textures, Avignon. France*. New York: Pergamon. in press.

Humphreys, F. J., Martin, J. W. (1967), *Phil. Mag*. 16, 927.

Humphreys, F. J., Miller, W. A., Djazeb, M. R. (1990), *Materials Science and Technology*, in press.

Hunderi, O., Ryum, N., Westengen H. (1979), *Acta Metall*. 27, 1737.

Hutchinson, W. B., Besag, F. M. Honess, C. V. (1973), *Acta Metall*. 21, 1685.

Hutchinson, W. B., Duggan, B. J. (1978), *Metal Sci*. 12, 372.

Inokuti, Y., Doherty, R. D. (1977), *Texture* 2, 143.

Ion, S. E. Humphreys, F. J., White, S. H. (1982), *Acta Metall*. 30, 1909.

Johnson, W. A., Mehl, R. F. (1939), *Trans. AIME* 135, 416.

Jonas, J. J. (1990), in: *Recrystallization '90*: Chandra, T. (Ed.). Wollongong, Australia: TMS. p. 27.

Juul Jeusen. D., Hamsen, N., Humphreys, F. J. (1985), *Acta metall* 33, 2155.

Jones, A. R., Ralph, B., Hansen, N. (1979), *Proc. Royal Soc. A* 368, 345.

Kalu. P. N., Humphreys, F. J. (1986), *7th Int. Riso Symp., Riso, Denmark*: Hansen, N. (Ed.), p. 385.

Kamma, C., Hornbogen, E. (1976). *J. Mater. Sci*. 11, 2340.

Koken, E., Chandrasekaran, N., Embury, J. D., Burger, G. (1988), *Mater. Sci. Eng. A*104, 163.

Koppenaal, T. K., Parsatharathi. M. N., Beck. P. (1960), *Trans. AIME* 218, 98.

Köster, U., Hornbogen. E. (1968). *Z. Metallkde*. 59. 792.

Leslie, W. C, Mikalak, J. T., Au, F. W. (1963), in: *Iron and Its Dilute Solid Solutions*: Spencer. Werner (Eds.), New York: Interscience. p. 119.

Liebmann, B., lücke, K., Masing, G. (1956), *Z. Metallkde*. 47, 57.

Li, J. C. M. (1962), *J. Appl. Phys*. 224, 75.

Li, J. C. M. (1966), in: *Recrystallization Grain Growth and Textures*: Margolin (Ed.), ASM. p. 45.

Lücke, K., Abbruzzese, G., Heckelmann. I. (1990). in: *Recrystallization* 90: Chandra. T. (Ed.), TMS. p. 37.

Lücke, K., Detert, K. (1957), *Acta Metall*. 5, 628.

Luton, M. J., Sellars, C. M. (1969), *Acta Metall*. 17, 1033.

Mahin, K. W., Hanson, K., Morris. J. W. (1980), *Acta Metall*. 28, 443.

Marthinsen, K., Lohne, O., Nes, E. (1990), *Acta Metall*. in press.

McElroy, R. J., Szkopiak, Z. C. (1972), *Int. Metall. Reviews* 17. 175.

McQueen, H. J., Jonas, J. J. (1975), in: *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 6: Arsenault, R. (Ed.), New York: Academic. p. 393.

Mecking, H., Gottstein, G. (1978), in: *Recrystallization of Metallic Materials*: Haessner, F. (Ed.), Stuttgart: Dr. Riederer Verlag. p. 195.

Mott, N. F. (1948), *Proc. Phys. Soc*. 60. 391.

Nes, E. (1976), *Acta Metall* 24. 391.

Nes, E. (1979), *Scri. Metall*. 13. 211.

Nes, E. (1986), *Proc. Symp. on Microstructural Control During Processing of Aluminium Alloys*. New York: AIME-TMS. p. 95.

Nes, E., Hutchinson, W. B. (1989), *Proc 10th Int. Riso Symp. Riso. Denmark*. Bilde-Sorensen, J. (Ed.), p. 233.

Nes, E. Ryum, N., Hunderi, O. (1985), *Acta Metall*. 33, 11.

Ørsund, R., Nes, E. (1988), *Scri. Metall*., 22. 671.

Oscarsson, A., Hutchinson, W. B., Karlsson, A. (1987). *8th ILMT*. Vienna, Leoben, p. 531.

Parker, E. R., Washburn, J. (1952), *J. Trans. AIME* 194. 1076.

Poirier, J. P., Guillopé, M. (1979), *Bull. Minéral*. 102, 67.

Randle, V., Ralph, B., Hansen, N (1986), *Proc, 7th Riso Int. Symp., Riso, Denmark*: Hansen, N. (Ed.), p. 123.

Ray, R. K., Hutchinson, W. B., Duggan, B. J. (1975), *Acta Metall*. 23. 831.

Rhines, F. N., Patterson, B. P. (1982), *Metall. Trans*, 13A. 985.

Ridha, A. A., Hutchinson, W. B. (1982), *Acta Metall*. 30, 1929.

Ringer, S. P., Li, W. B., Easterling, K. (1989), *Acta Metall*. 37, 831.

Roberts, W (1984), in: ASM Seminar: *Deformation, Processing and Structure*. Krauss. G. (Ed.), St. Louis. Missouri: ASM, p. 109.

Roberts, W., Ahlblom. B. (1978), *Acta Metall*. 26, 801.

Roessler, B., Nowick, D. T., Bever, M. B. (1963), *Trans. AIME*. 227, 985.

Ryde, L., Hutchinson, W. B., Jonsson. S. (1990), in: *Recrystallization*, 90: Chandra, T. (Ed.), Wollongong. Australia: TMS. p. 313.

Sakai T., Jonas. J. J. (1983), *Acta Metall* 32. 189.

Saetre. T. O., Hunderi, O., Nes, E. (1986), *Acta Metall*. 34, 981.

Sandström, R. (1977). *Acta Metall*. 25, 897.

Schmidt, J., Haessner. F. (1990). *Condensed Matter* 81, 215.

Sellars, C. M. (1978), *Phil. Trans. Royal Soc*. 288, 147.

Sellars, C. M. (1981), *Metals Forum* 4, 75.

Sellars, C. M. (1986). *Proc. 7th Int. Riso Symposium. Riso. Denmark*: Hansen, N. (Ed.), p. 167.

Sellars. C. M. (1990). *Materials Science and Technology*, in press.

Shewmon, P. G. (1969), *Transformations in Metals*. New York: McGraw-Hill.

Shockley, W., Read, W. T. (1950), *Phys. Rev*, 78, 275.

Smith. A. W., Rawlings, R. D. (1976), *Phys. Stat. Sol.* 34*A*, 117.

Smith, D. A., Rae, C. M. F. (1979), *Metal Sci.* 13. 101.

Smith, C. J. E., Dillamore, I. L. (1970), *Metal Science Journal*, 4, 161.

Smith, C. S. (1948), *Trans AIME* 175. 47.

Stowell, M. J. (1983), *Proc. 4th. Int. Riso Symposium. Riso, Denmark*, Bilde-Sørensen, J. (Ed.), p. 119.

Stüwe, H. P. (1978), in: *Recrystallization of Metallic Materials*. Haessner, F. (Ed.), Stuttgart: Dr. Riederer Verlag. p. 11.

Thompson, A. W. (1977), *Metall. Trans.* 8*A*, 833.

Turnbull, D. (1951), *Trans. AIME* 19 , 661.

Vandermeer, R. A., Rath, B. B. (1990), in: *Recrystallization*, 90. Chandra, T. (Ed.). Wollongong, Australia: TMS. 511.

Varma, S. K. (1986), *Mater. Sci. Eng.* 82, 19.

Viswanathan, R., Bauer, C. L. (1973), *Acta Metall.* 21, 1099.

Watts, B. M., Stowell, M. J., Baikie, B. L., Owen, D. G. E. (1976), *Metal Sci.* 3, 189 and 198.

Weaire, D., Kermode, J. (1983). *Phil. Mag.* 48, 245.

Wert, J. A., Austin, L. K. (1988). *Metall. Trans.* 19*A*, 617.

Wert, J. A., Paton, N. E., Hamilton, C. H. Mahoney, M. W. (1981), *Metall, Trans.* 12*A*, 1267.

## 一般读物

Cahn, R. W. (1983), in: *Physical Metallurgy*: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.), New York: Elsevier Science Publishers. 3rd edition, p. 1595.

Chandra, T. (Ed.) (1990), *Recrystallization*, 90, TMS.

Haessner, F. . (Ed.) (1978), *Recrystallization of Metallic Materials*. Stuttgart: Dr. Riederer Verlag.

Martin, J. W., Doherty, R. D., (1976), *Stability of Microstructure in Metallic Systems*. Cambridge

Solid State Series. Cambridge: Cambridge University Press.

"Recrystallisation in the Development of Microstructure". Proceedings of a conference held at Leeds in 1978, Published in: *Metal Science* 13. 101—267 (1989).

"Microstructure and Mechanical Processing", Proceedings of a conference held in Cambridge in 1990. Published in: *Materials Science and Technology* (in press) (1991).

*Proceedings of the Riso Symposia on Metallurgy and Materials Science*, held annually since 1980 at Riso National Laboratory, Roskilde. Denmark The following are particularly relevant:

"Recrystallisation and Grain Growth of Multi-Phase and Particle-Containing Materials" (1980). "Annealing Processes. Recovery, Recrystallization and Grain Growth " (1986).

"Materials Architecture" (1989).

# 10 织构的测量与控制

**Robert W. Cahn**

Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge, UK

(费维栋 译)

## 目 录

## 符号与缩语表

$a$，$b$，$c$　晶体坐标轴

$A_{lm}$　傅里叶变换系数

$D$，$D_0$　最终及起始晶粒直径

$d$，$d_\Psi$　点阵面间距

$E$　杨氏模量

$f(u,\phi),f(\phi_1,\Phi,\phi_2)$　取向分布函数

$g$，$g'$　晶体取向

$(hkl)$　晶面指数

$J$　定量织构参量（织构指标，织构锐度参量）

$K$　常数

$l$，$m$　整数

$M$　Taylor 因子

$P_{hkl}$（$\alpha$，$\beta$）　极图函数

$P$（$u$，$\phi$）　连续取向分布函数

$r$　塑性应变比（塑性各向异性参量）

$r_m$（或 $\overline{R}$）　板平面中 $r$ 的平均值

$R$　转轴的方向矢量

$t$　时间

$t$，$t_0$　板的最终与起始厚度

$u$　$=\cos\gamma$

< $uvw$ >　晶体矢量

$w$，$w_0$　板的最终与起始宽度

$\alpha$　一个矢量与晶体轴 $a$ 的夹角

$\beta$　一个矢量与晶体轴 $b$ 的夹角

$\gamma$　一个矢量与晶体轴 $c$ 的夹角

$\gamma_j$　第 $j$ 个滑移系统的剪切

$\epsilon$　宏观拉伸或压缩应变

$\Theta_{lm}$　连带 Legendre 函数

$\lambda$　滑移转变数

$v$　泊松比

$\sigma_\phi$　主应力

$\Sigma$　一个晶粒中相符阵点分数

$\phi$　$=\tan^{-1}(\cos\alpha/\cos\beta)$；X 射线应力测定时的方位角

$\phi_1$，$\phi_2$　用于定义 ODF 的三个 Euler 角中的两个

$\Phi$　用于定义 ODF 的三个 Euler 角中的一个

| | |
|---|---|
| $\Psi$ | X 射线束相对于样品法线的倾角 |
| CR | 横向（=TR，q.v.） |
| CSL | 相符点阵 |
| EGBD | 外禀晶界位错 |
| EBSP | 背散射电子花样 |
| GBCD | 晶界特征分布 |
| GMT | 紊乱晶粒取向织构 |
| l.d.r | 极限拖曳比 |
| N | 板法线 |
| OCF | 取向耦合函数 |
| OCR | 取向关联函数 |
| RF | Rodrigues-Frank |
| RD | 轧制方向 |
| SACP | 选区通道花样 |
| SAD | 选区衍射 |
| SEM | 扫描电子显微镜 |
| SFE | 层错能 |
| STEM | 扫描透射电子显微镜 |
| TEM | 透射电子显微镜 |
| TR | 横向（=CR，q.v.） |

·p.432·

# 10.1 引 言

本章所用织构（texture）一词意指择优取向，即组成多晶材料的晶粒以特殊方式取向的统计趋势，形象地讲，这种特殊取向方式的平均结果等同于一个单晶体的晶体学坐标轴与以试样的表面或棱边所作的参考系之间存在一定的角度，同时与该种“理想”取向有或大或小的角度分散。在此情况下，织构是实际材料中普遍存在的而非特例，欲获得“紊乱”织构的材料（例如在核燃料早期设计时即是如此）实际上是非常困难的。

本章的目的是概述织构的起源而不去讨论其中的细节（因为这些细节可以在本丛书的其它章节中找到）；阐述织构的测量方法及图形描述方法；解释织构对材料性能和工艺性能的影响；概述控制工业材料织构的可行方法。

深度塑性变形的织构产生在第 5 卷第 3 章中叙述（有关钢的进一步分析在第 7 卷第 6 章第 6.4.1 节中叙述），形变金属与合金的退火织构在本卷第 9 章的第 9.9 节中讨论。与织构有关的专题还可在本丛书其它章节中找到（例如第 7 卷第 7 章 7.3 和 7.4 节所涉及的织构对钢的成形性的影响）。

## 10.1.1 织构的种类

首先要阐明的是宏观织构（macrotexture）和微观织构（microtexture）之间的差别。表述一个宏观织构时，多晶体中的晶粒被看作是单一的统计集体而不涉及局域空间中任何特定晶粒及与其相邻晶粒之间的关系。与之相反，微观织构的表述要包括所有晶粒中每个晶粒的取向、取向特征以及相对于近邻晶粒之间取向差程度的测定。微观织构远比宏观织构复杂，且前者已经包含了描述后者所需的信息。所有晶粒越是接近同一个理想取向（有时可以是两个或三个理想取向），就称织构越强。

其次需要阐明的是不同种类宏观织构之间的差别。第一类宏观织构被称为纤维织构（fiber texture），这种织构发现于某些铸锭、电镀物、蒸镀薄膜，特别是冷拔丝或挤压材料中。此时，材料中总是存在一个在作用上与其它所有方向都不同的方向，例如，丝的轴，铸锭中的热流方向或电镀中的电流方向。某一特殊晶向 $<u\ v\ w>$ 倾向与沿着材料中单一方向排列，而且，相对于这个晶向的所有方位角都是等同的。拔丝的应变越大，纤维织构就越强；在铸造或电镀中情况就不这么简单了，当表面自由能各向异性导致晶粒以特殊的（$h\ k\ l$）面在表面上长大时，与纤维织构形式上类似的现象同样可以出现，此时，纤维织构可以修正为圆柱织构（cylindrical texture）。在圆柱织构中，在丝周长的所有方位上，一个特定的点阵平面倾向与丝的表面平行分布（如 Rieck，1957）。

·p.433·

第二类宏观织构为板织构（sheet texture），这种织构不仅指单向轧制板织构［轧制织构（rolling texture）］，而且还指单向轧制板材退火和再结晶后所形成的织构［退火织构（annealing texture）］。理想的板织构由与板面平行的特殊平面（$h\ k\ l$）和与轧制方向平行的特殊方向 $<u\ v\ w>$ 所组成，这样的理想织构可简单记为“（$h\ k\ l$） $<u\ v\ w>$”。

一般说来，退火织构与轧制织构同样尖锐，不过常与轧制织构存在定性上的差别。在织构的研究中着重强调轧制织构和退火织构是因为金属板（特别是钢板）在工业实际中极为重要，轧制织构不仅影响板的强度还影响板的成形性能。

### 10.1.2 织构的检测

微观织构仅能通过大量晶粒取向的逐个测量来确定。这可通过腐蚀抛光表面产生结晶学意义的蚀坑，并用两个圆形测角仪测定蚀坑壁上反射光的方法来实现。从事透明物质（如石英）研究的地质学家使用偏振地质显微镜，在这种显微镜上配有可以旋转的万向转台以测量每个晶粒的取向，不过这种方法不适用我们在此讨论的情况，现在已经不常使用了。取而代之的是使用衍射方法，可用的衍射方法包括 Laue 背反射 X 射线衍射；Kossel 透射或背反射 X 射线衍射；电子衍射或电子通道效应。

宏观织构只能用衍射方法来确定，一般是使用 X 射线衍射，有时也使用中子衍射。有两种非常不同的确定和图形描述宏观织构的方法。第一种方法是将多晶体中某一特殊晶面族的衍射强度作为空间方向的函数进行测量，收集这些数据并绘制极图，极图仅对应一个特定的晶面族 $\{h\ k\ l\}$。另外一种方法是测量许多不同 $\{h\ k\ l\}$ 极图，然后将它们组合起来，通过极图变换产生取向分布函数（ODF，orientation distribution function），ODF 能给出比极图丰富的有关织构特性的信息。这种 ODF 所包含的信息仅能通过三维图形来表述，一般是示出一系列相互平行的截面图。现在将第二种测量方法称之为“三维织构分析”。

### 10.1.3 织构起源

实际上，最重要的织构起源是单一方向的塑性变形，例如十分常见的拔丝和轧制及其随后的再结晶就是如此。

自从 Schmid 和 Boas 的研究工作（1935 年），人们就发现，当进行拉伸塑性变形时，长金属单晶体的轴要发生转动，晶体轴要转向滑移面和滑移方向并逐渐接近平行于拉伸轴。当双滑移开始时，这种转动突然变慢，而且其特征也发生变化。

·p.434·

多晶体中的每个晶粒均表现出相似的行为，因为每个晶粒都必须适应总的应变，这样的晶粒所受到的约束远比单晶体严格。Taylor（1934）在这方面的研究是著名的，他基于 Mises（1928）的工作证明，任何晶粒都至少有 5 个独立的滑移系可以均匀开动时，才能得到任意施加的应变。这里“独立”一词是一个相当巧妙的概念，它对剪切滑移方向和滑移面提出了制约。Taylor 引入了“最小功判据”：即在 5 个滑移系的所有线性组合中可以求得的最小值 $M=\Sigma\gamma_j/\varepsilon$，这里 $M$ 称为 Taylor 因子，$\gamma_j$ 是第 $j$ 个滑移系的剪切应变，$\varepsilon$ 是宏观拉伸或压缩应变。在此基础上，Taylor 理论则可以指出，不同原始取向的晶粒相对于外加应力是如何以不同的方式重新取向的，他首次证明了择优取向或称织构是如何产生的。许多论文对早期的概念及较新的进展作了总结，例如 Chin（1969）和 Cahn（1978）的论文。

自 Taylor 的开创性工作以后，人们对其理论的完善进行了大量的工作。其中最为重要的是 Bishop 和 Hill（1951）所做的研究，他们证明 Taylor/von Mises 理论满足屈服法则，

即切应力达到了由 Taylor 确定的激活滑移系滑移的临界值，而没有超过未激活滑移系临界切应力，尽管有些派生的理论不满足屈服法则。Taylor 和 Bishop/Hill 理论均假定应变从一个晶粒到其相邻晶粒是连续的，也就是说，每个晶粒都像总体一样变形。但是这一假定与应力的连续性相矛盾，事实上人们知道，内应力从一个晶粒到另一个晶粒是变化的，即便在同一晶粒内部应力也不是均匀的。这意味着 Taylor 的均匀应变假定对每个晶粒都是不成立的。相邻晶粒间的应变变化意味着从一个晶粒到另外一个晶粒取向的转动也是变化的，甚至在同一晶粒内的不同部位也是如此。事实上，变形铁的微观织构测量（Inokuti 和 Doherty，1977 及 1978）证实了这种变化确实存在，如图 10-1 所示，该图取自于多晶板中的一个晶粒（在图 10-1 中，经过轧制以后，一个晶粒分裂成一些区域或带从而形成两组极不相同的取向是很普遍的，且完全可以用多重系统滑移来解释）。各个晶粒内部应力和应变的不均匀性的进一步推论是：Von Mises 关于每个晶粒至少需要 5 个独立滑移系的假定同样是不成立的。最近 Fleischer（1987）在试验上证实，在多晶 α-黄铜中有些晶粒表现出 4 个或更少的不同滑移系。

·p.435·

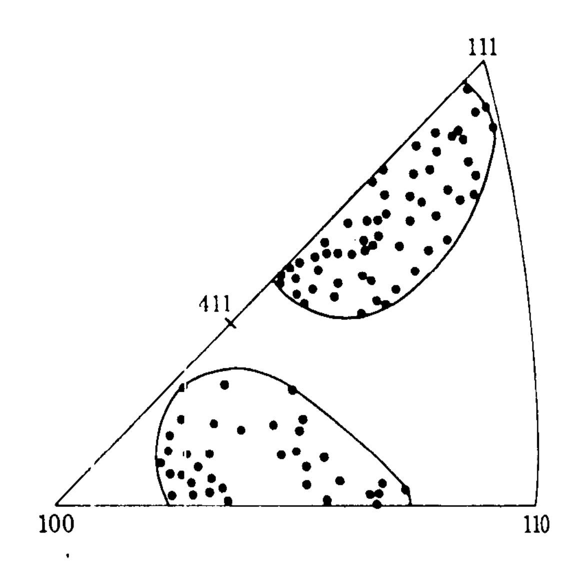



图 10-1　多晶铁压缩变形 40%后一个晶粒不同位置的取向（样品法向）。取向由逐--透射 X 射线 Kossel 衍射照片确定。两组取向分别对应基体和一系列变形带（Inokuti和 Doherty，1978）

特别是，比层错能对面心金属和合金的滑移特性有强烈的影响，层错能（SFE）与全位错向不全位错的分解（这是面心金属和合金的普遍特征）有关，从而层错能强烈地影响丝和板的织构。图 10-2 中这类金属与合金的拔丝织构清晰地示出了这一点。图 10-2 中的织构是 <111> 和 <100> 纤维织构共存的多重织构，属于每种织构分量的晶粒的比例明显地与 SFE 相关联。相似的效应在板的轧制织构中同样常见。

以上表明真实地模拟多晶体在变形过程中织构的建立确实是相当复杂的，为此，人们已经建立了详细的计算机程序。最近的会议报告包含了关于形变织构模型与测量的 300 页的论文（Kallend 和 Gottstein，1988，第 265-562 页）。在第 6 卷第 3 章有更详细的讨论。

由存在织构的形变多晶体再结晶产生的退火织构一直是个有争议的课题。争论的本

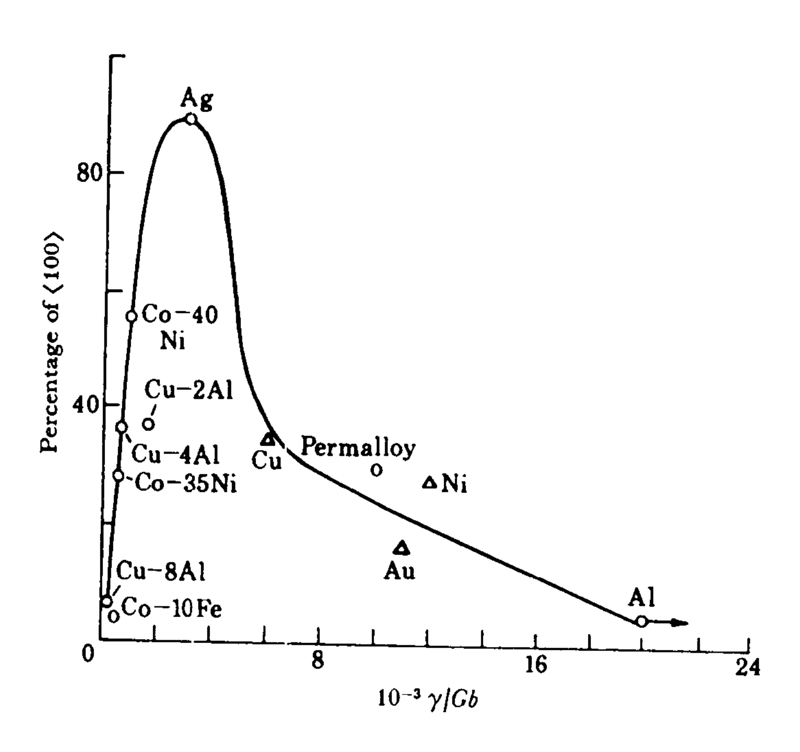



图 10-2 各种拔丝 f.c.c 金属与合金的 <111> 和 <100> 纤维织构相对比例随 $\gamma/Gb$ 的变化，其中，$\gamma$ 是比层错能，$G$ 是剪切模量，$b$ 是 Burgers 矢量的模（取自 English 和 Chin，1969）

质是两个相对立的模型。一个模型坚持退火织构是由“取向形核”形成的，即再结晶形核与其所在的形变晶粒中的区域有特殊的位向关系（但不是唯一一种）。支持该模型的大部分证据来自微观织构的研究（例如，Doherty 和 Cahn，1972）。另外一种模型认为形核是混乱的，但是在所有再结晶核中只有那些特殊取向的晶核才能消耗形变的材料而迅速长大——“取向长大”模型。当然，这两种模型均可应用，也就是说，尽管形核不是紊乱的，但是它们之间的取向却是一个宽的范围；而且这些晶核的生长速率也不同。最近一个有代表性的小组（Doherty 等，1988）试图统一这两种对立的观点，其结果表明它们之间依然不能统一。

·p.436·

进一步的复杂性来自于一个证据确凿的事实：即一个形变多晶体中不同晶粒所储存的比冷加工能随各个晶粒取向不同而变化。其结果是储存最大能量的晶粒首先开始再结晶，并决定了整个试样随后再结晶的取向（假定取向形核）。正如众所周知的 Dillamore 等（1967）关于研究轧制铁时所得的结论那样。

另外一个复杂性来自于测量形变织构和退火织构时 f.c.c 金属、b.c.c 金属和铀中形变孪晶的影响（特别是在低变形温度时）。而且，热处理时产生的退火孪晶可以产生特别大的再结晶取向范围（Wilbrandt，1988；Berger 等，1988）。

比较详细的关于退火织构产生机制的证据参看本卷第 9 章，其中的一些结果在下面讨论（见 10.4.1 节）。

铸造产生的织构被表观地限制于柱状晶中，在接近表面和铸锭中心的等轴晶中没有发现织构。焊接金属常常是在被连接部件表面的外延生长，从而可以对其织构进行模拟（Babu 等，1991）。实际织构的细节及诸如凝固速度等试验参量对织构的影响在 Wasser-

mann 和 Grewen 的文章中有非常详细的描述，用英语写的总结可以参看 Barrett 和 Massalski 合著的书（1966，第 19 章）。铸造织构的一个显著特点是织构的特征可以被少量的杂质戏剧性地改变（如图 10-3 所示）。这一特点的确令人联想到在再结晶过程中具有特殊取向晶界的迁移速率同样对溶入的杂质高度敏感，它与杂质“气团”穿越移动界面所造成的拖曳作用有关（Cahn，1983，第 1630—1636 页）。因为柱状晶的纤维织构是在晶粒生长过程中逐渐锐化的，所以可以推断，这种织构是不同取向晶粒以不同的生长速率相互竞争的结果。尚不清楚这是否由热导率的不同所造成。

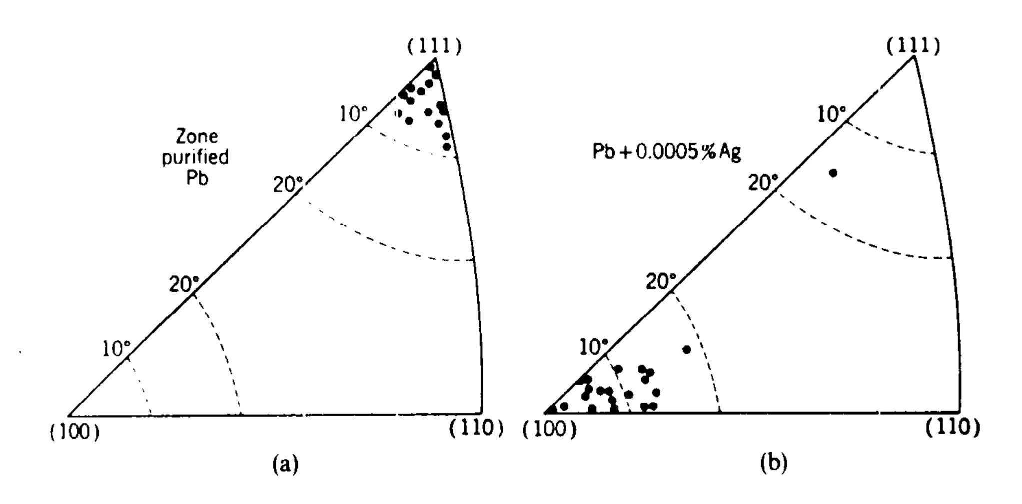



图 10-3 定向凝固铅中柱状晶取向极图的投影，（a）区域提纯的高纯铅，织构为 < 111 > 纤维织构，（b）Pb + 0.0005wt% Ag，织构主要是 < 100 > 纤维织构。纤维轴与热流矢量相相符（Rosenberg 和 Tiller，1957）

·p.437·

电镀层常具有纤维织构，纤维轴为垂直于表面的电流方向。Wassermann 和 Grewen（1962）以及 Barrett 和 Massalski（1966，第 538—540 页）的论文是关于一些特殊金属早期的具有丰富细节的报道。根据电镀的条件，沉积物可以开始于同衬底有关的外延生长，也可以是一开始就自发地具有纤维织构。Barrett 和 Massalski 试图得到一般的结论，但其结果却不十分满意。Weil 报道了其最近的结果和模型（1989）。存在外延生长（衬底晶粒取向的延续）和纤维织构之间的竞争是显然的。有利于外延生长的情况已被相当全面地研究了，高的电流密度似乎是导致外延生长的主要因素。即便是生长以外延方式开始，也常常会在其它晶粒的生长速度较快，纤维织构逐渐形成的情况下而衰减。Rashkov（1955）指出所施加的超电压决定了何种取向晶粒具有低的形成功，且选择性出现在较低的超电压情况下，当超电压增高时选择性就不存在了。人们还提出晶粒取向影响对杂质（如溶胶）吸附的难易，不具有这种吸附的晶粒生长速度快而形成择优织构（Reddy，1963）。

许多外界因素可以影响电镀织构。其中隐含的重要因素之一是电镀时所施加的磁场，据报道它可以改变织构使得易磁化方向成为织构轴（Chiba 等，1986）。

更为详细的论述可以参考 Weil 的综述文章。

与表面能各向异性有关的表面晶粒择优取向将在 10.4.3 中讨论。

### 10.1.4 织构与性能

非常大量的有关织构的试验研究兴趣源于织构对性能的影响，这些试验研究提供了织构的形成和本质。织构对性能的影响突出地表现为4个方面（对板材更是如此）：(1) 改变了材料的强度和塑性，使得强度和塑性成为板材方向的函数。(2) 改变了板材变形过程中宽度方向上的应变与厚度方向上的应变比（深度拔丝除外），该比值被记为 γ-比。在材料局域破坏之前 γ-比影响可对材料施加应变的大小。宽度应变是有利的，而厚度应变导致早期断裂。(3) γ-比意味着在不同方向上的延伸率是各向异性的，它能导致深冲时在冲压件周围产生“制耳”（ear。）制耳使机加工不方便，因为机加工时必须复原冲压件的设计形状，由于包含制耳的部位存在厚度起伏，所以这种复原并不理想。(4) 对所有铁磁材料，诸如永磁性能、矫顽力和饱和磁化强度等铁磁性能均是晶体学方向的函数，所以择优取向影响铁磁材料的使用性能。这在工业上极为重要，特别是与变压器铁芯片有关的产品中更是如此。

·p.438·

在本章的后面将讨论织构对性能影响的细节，并讨论修正织构以致优化性能的方法。

## 10.2 织构的测量

### 10.2.1 极图及其确定

描述织构的传统方法是使用极图。对于轧制板材而言，极图是一个极射赤面投影图，板的法向（N）在极图的中心；板的轧制方向（RD）在极图的上方或下方；板的横向（TR 或 CR）在极图的左边或右边。任何一个极图仅仅对应与一个单独的常见晶面，如{111}和{200}（在这里使用“200”而不是“100”是因为极图是用衍射方法测定的，未说明衍射消光，例如面心立方的“100”衍射并不出现）。如果大多数晶粒的取向是无规的，则与之对应的极图没有特征。然而，如果存在择优取向，{111}极就会聚集在极射赤面投影图的一定位置，而且可用极的密度相对于紊乱织构极的密度的倍数作为等强度线标准来绘图。

图 10-4 示出了三个这样极图的例子。其中两个对应于深轧纯铜，并将各种理想取向同{111}极图和{200}极图绘制在一起。可以发现，这种金属的择优取向近似为 (123) [41$\bar{2}$] 和 (146) [21$\bar{1}$] 的组合。这里，圆括弧表示倾向平行于轧制平面的晶面，方括弧表示倾向平行于轧制方向的晶向。图 10-4 (c) 示出了同样是深轧的 a-黄铜的织构，可以发现它同纯铜的织构有很大不同：黄铜的织构近似为 (110) [11$\bar{2}$]。在许多 f. c. c. 金属与合金中人们研究了这种差别，它显然与比层错能有关（α-黄铜的比层错能远低于纯铜的比层错能）。轧制温度同样影响轧制织构：织构的转变主要与交滑移的难易和 SFE 有关。显然，这种转变与图 10-2 所描述的丝织构相类似。有关的细节和有价值的信息可参阅 Barrett 和 Massalski 的著作（1966，第 20 章）、Wassermann 和 Grewen 的著作（1962，第 3、4 章）以及 Dillamore 和 Roberts（1965）或 Dillamore 和 Stoloff 所作的综

述。研究 SFE-织构相关联兴趣的延续是因为它可以作为研究形变、温度和晶粒尺寸对冷轧黄铜织构影响的证据（Duggan 和 Lee，1988），最近的论文（Kitagawa，1989）报道了 SFE 还与锻造金属薄片织构相关联。

·p.439·

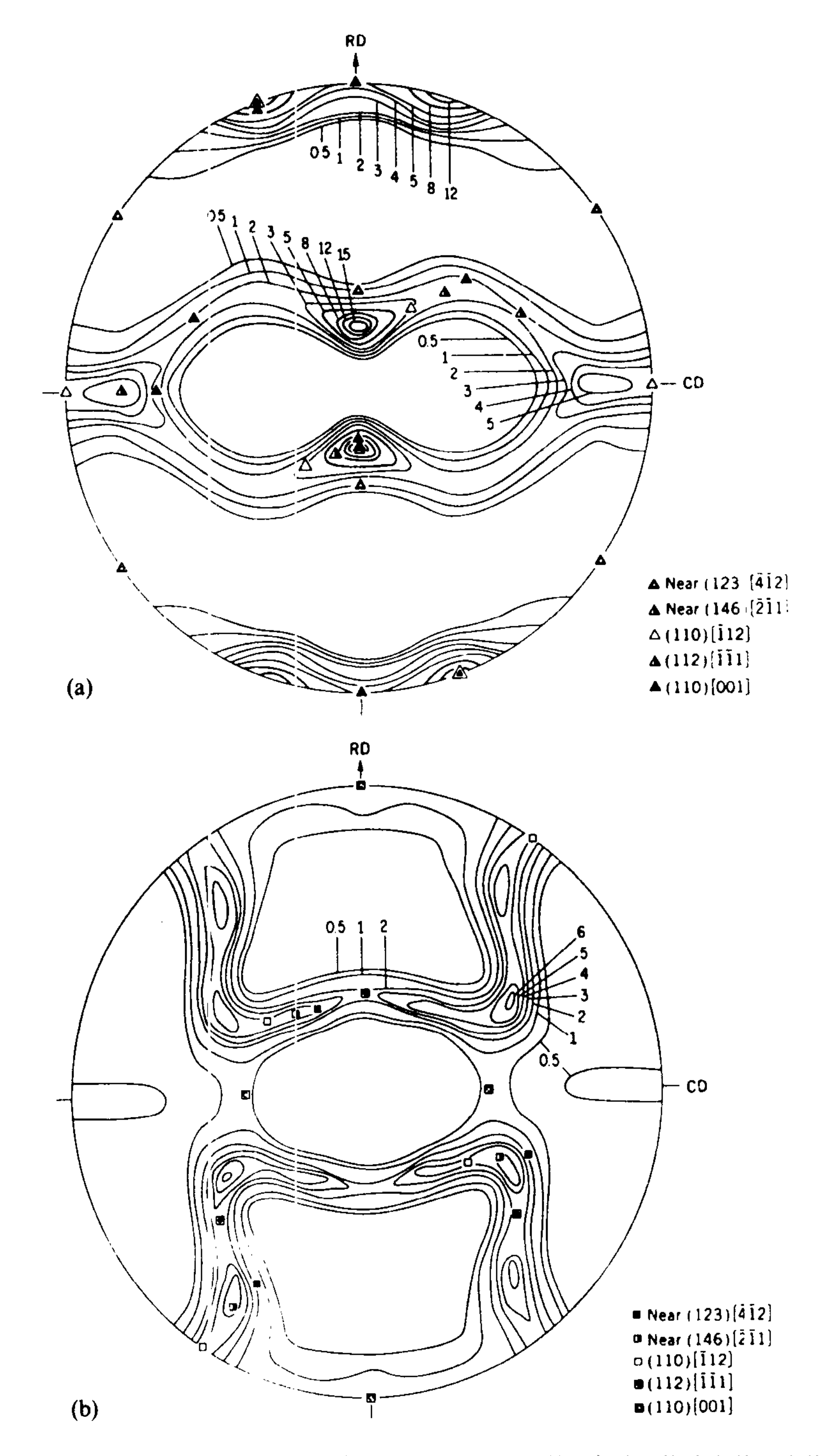



图 10-4（a）室温轧下量为 96.6% 的电解铜的｛111｝极图，利用紊乱织构确定等强度线的单位（Hu 和 Goodman，1963），（b）相同材料的｛200｝极图

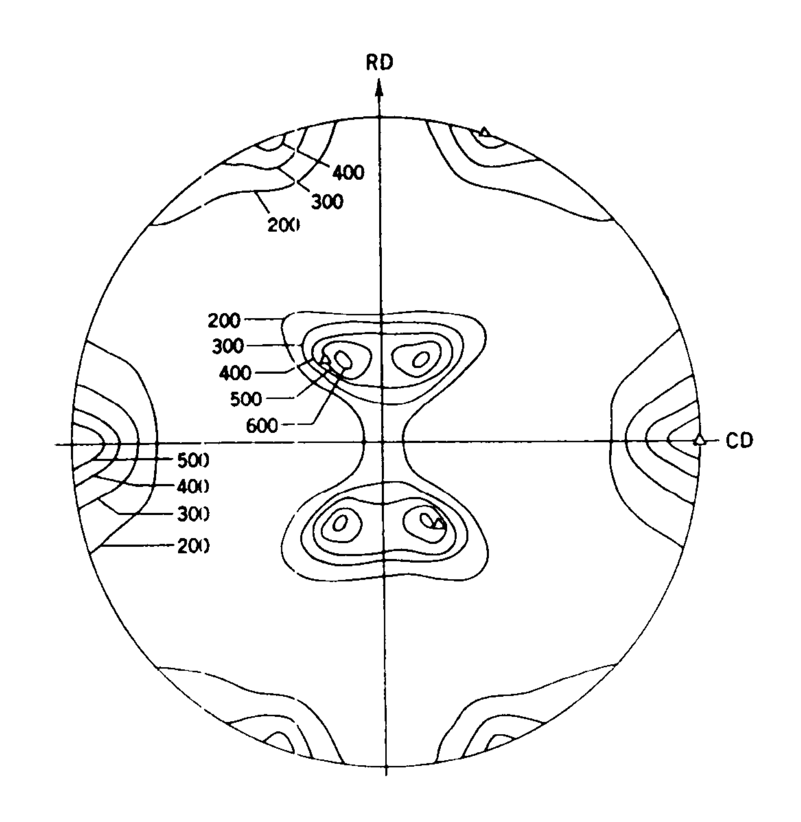



图 10-4（c） 轧下量为95%的70/30黄铜板材中心部位的{111}极图，三角形代表理想（110）[112]织构（Hu等，1952）

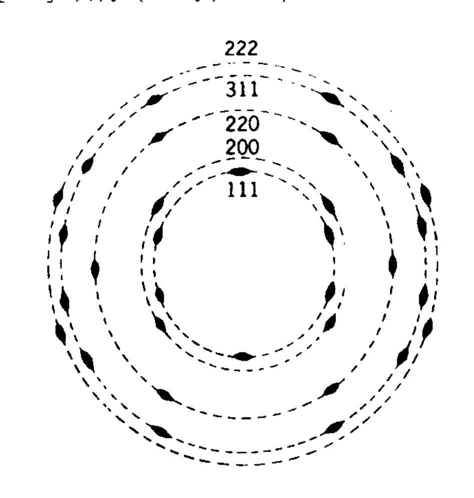



图 10-5 深度冷拔铝丝的单色X射线衍射图（丝轴在垂直方向），平板底片且垂直于入射线

极图最早是利用单色X射线衍射照片确定的，如图10-5所示。（有时，可用单色中子，因为中子具有较强的穿透能力，可以对大体积内的晶粒作平均（Bunge和Tobisch，1972），这特别有利于粗晶材料的研究）。有织构的材料的衍射环黑度是不均匀的，而是局部出现最大值而其它部位则完全没有。以{111}衍射环为例，衍射环的结构同{111}极图强度分布是一一对应的。欲将衍射照片转换成极图需要丝或板相对入射线方位不同的一系列衍射照片。

现在，这种技术已经完全被配有计数器的衍射仪所代替，并由Schulz最早发明。如图10-6所示意的那样，样品被放置在测角仪的端部：入射线和计数器前方的狭缝保持固定（图的左边），而试样（图中环的中心）则是转动的。一般说来，与该种方法对应的极图上点的轨迹是螺旋状的。通过计算机程序，计数器的计数直接转换成极图上极点强度计数，并自动插入等强度值，所需的各种修正均自动完成。这种装置不仅可以反射方式工作，也可以透射方式工作。每种方式只能给出极图的一部分：反射法使极图的边缘部分空缺；透射法使极图中心部分空缺，但是，将两种方法相互补充就可以得到一张无空白的完整的极图。Barrett和Massalski（1966，第9章）对这种方法进行了特别详细的描述。

Hatherly 和 Hutchinson（1979）的小册子中对基本原理的描述比较易于理解，有关误差修正、扫描方式的讨论可以参考 Bunge 的文章（1982a）。

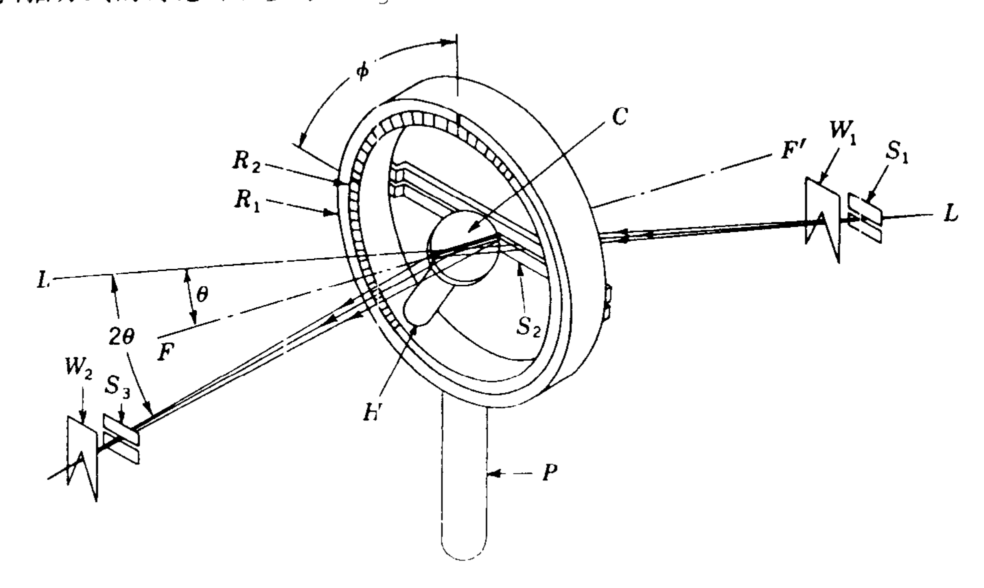



图 10-6 Schulz 反射法测定织构对 X 射线测角仪中的狭缝与测角仪的端部（Barrett 和 Massalski，1966）

描述极图中所给信息的替代方法是反极图（inverse pole figure）。此时，极射赤面投影图给出的是一张单晶体的标准取向图（经常是以 100、110 和 111 为边界的单晶立方晶系投影图一个三角形）。反极图所示出的极的分布是板法线或轧制方向。图 10-1 就是一个反极图的例子。经常列举的用反极图描述全部形变织构的例子是轧制铀棒（Harris，1952）。反极图方式特别有利于晶体学对称性低的金属织构的描述，例如正交晶系的铀，在描述丝织构用反极图同样非常方便。

### 10.2.2 主要织构类型

·p.442·

像电镀层的纤维织构等一样，关于形变织构和退火织构均存在极为大量的细节信息，在这里考察这些细节是没有补益的。许多变量均可以对织构的产生起作用，诸如：合金成分，痕量杂质，第二相的存在，变形的程度、方式和温度，表面和内部的差别，退火温度，退火之前的热历史，其中的复杂性显然是令人望而生畏的。(一个例外是爆炸变形的作用，它产生紊乱的退火织构，即便原始材料具有强烈织构也是如此（Chojnowski 和 Cahn，1973）)。这里旨在列举一些与学术和工业相关的特殊织构（特别是那些在后面还要讨论的织构），并给出上面一些变量对织构的影响。有关一些特殊过程参量对一些特殊织构的影响的综合评述可以在许多其它文献中找到，例如：Barett 和 Massalski（1966，第 19—21 章），Wassermann 和 Grewen（1962，这是最大量的文献汇总），Underwood（1961），Dillamore 和 Roberts（1965），Merchant 和 Moriis（1985）以及一些成功的织构研讨会文集，其中最近举行的有 1987（Kallend 和 Gottstein，1988）和 1990（尚未出版）。从已引用的参考文献中可以清晰地发现，有关织构的大量系统研究已有 25 年之久了。

f.c.c. 金属的主要轧制织构（如铜织构和黄铜织构）已经讨论过了（见 10.2.1

节)。轧制板材退火后可以产生退火织构，退火织构可以与轧制织构类似；也可以产生一个或多个很新的织构；也可以产生紊乱织构；或者产生独特的"立方织构"。特别是在研究织构的学者中，人们对立方织构产生了持久的兴趣，因为很难建立立方织构的产生机制。图 10-7 示出了这种织构，它是非常强烈冷轧铜退火后形成的。强烈的形变和小的亚晶尺寸利于铜中立方织构的形成。某些合金元素，甚至是痕量的，特别是那些能够引起强烈加工硬化的合金元素阻碍立方织构的形成。立方织构也可在钢中形成，最近 Hutchinson 和 Ekström（1991）讨论了铝中所形成的立方织构。立方晶粒形成在狭窄的、将形变织构主要分量分开的过渡带中（Done 和 Nes，1986）。这些过渡带是如此的狭窄，以至于包含在轧制织构中的立方织构太弱，很难用测量极图的方法检测到它。关于立方织构的进一步讨论见 10.4.1 和本卷第 9 章。

·p.443·

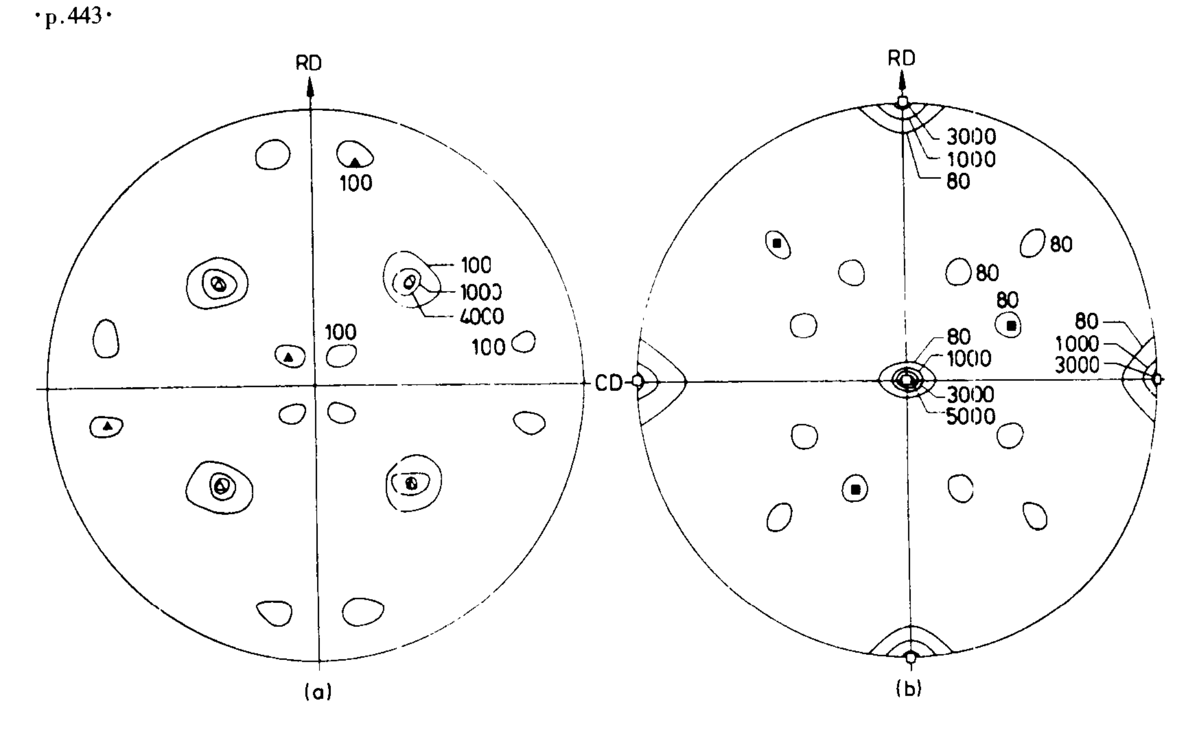



图 10-7 (a) 韧火精铜带材的退火织构的 {111} 极图，轧制条件与图 10-4 相同，在 200℃下退火 5min，极图取自织构条带的中间层，△（100）[001] 立方织构，▲ 立方织构的（122）[21$\bar{2}$] 孪晶取向。(b) {200} 极图，□立方织构 ■ 孪晶织构（取自 Beck 和 Hu，1952）

### 10.2.3 取向分布函数及其测定

取向分布函数及其命名首先是由 Sturcken 和 Croach（1963）给出的，他们在核能工业部门从事有关铀的物理性能预报工作，如经过机加工铀的热膨胀系数，所以掌握了择优取向（织构）的测量。$\alpha$-铀是强烈各向异性的（沿其中一个晶轴方向，热膨胀系数甚至可以忽略），其性质对织构格外敏感。正如 Sturcken 和 Croach 所指出的那样，极图或反极图所给出的织构信息仅仅是图形方式的（且这种图形方式是立体图的一种投影，它不是真实面积的），所以在这种投影图和感兴趣的物理量之间建立精确的联系是不可能的。为了克服这一困难，他们提出确定连续的取向分布函数 $P(u, \phi)$，该函数由一组离散的衍射强度通过最小二乘法获得（我们将此函数记为 $f(u, \phi)$，以便同最近的惯

例吻合)。这里 $u=\cos\gamma$，$\tan\phi=\cos\alpha/\cos\beta$，而 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$ 分别为试样法线与 $a$、$b$、$c$ 晶轴之间的夹角。$\alpha$、$\beta$ 和 $\gamma$(也就是 $u$ 和 $\phi$)确定了平行于样品表面的晶面的指数($h\ k\ l$)。

利用紊乱取向试样（无织构的）对（$h\ k\ l$）面的衍射强度经过适当归一化后，该衍射强度就与 $h\ k\ l$ 相关的 $f$（$u$，$\phi$）成正比。至关重要的是利用球谐函数 $\Theta_{lm}(u)e^{im\phi}$ 将 $f$（$u$，$\phi$）改写成离散项的和，这里，$\Theta_{lm}(u)$ 是连带 Legendre 函数，$l$，$m$ 是整数。球谐函数的许多数学上的技巧对现在的问题特别有用（正如傅里叶求和用于以晶体结构因子相关系数描述晶体中电荷密度一样）。$f$（$u$，$\phi$）可以表示成求和的形式

$$f(u,\phi)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-1}^{+1}A_{l,m}\Theta_{l,m}(u)e^{im\phi} \tag{10-1}$$

考虑到确定衍射强度的精度，该作者认为将上述级数取 10 项就足够精确了（三角学简化允许将此级数取至 $l=m=5$)。级数中的每一项都有完好定义的代数形式，但其系数则需经验确定。下一步是对于一组给定的 $u$ 和 $\phi$ 使 $f$（$u$，$\phi$）的计算值与试验值的差最小。以紊乱取向材料为参考进行归一化，从而获得 $f$ 和衍射强度之间的比例常数，然后求解一系列最小二乘方程。因为有多少个求和项就需要多少个这样的方程，所以，测量 10 个不同的（$h\ k\ l$）衍射强度是必须的。这一过程（其细节十分复杂，很难在此给出）便给出了 10 个 $f$ 求和项的一组数值系数，这样，$f$ 本身的优化值也就确定了。对许多 $u$ 和 $\phi$ 的组合重复这一过程便可得到不同 $h$，$k$，$l$ 范围的 $f$ 的分布。

·p.444·

有必要指出，对这一问题的原始处理方法中，平行于样品表面的平面是由 $u$ 和 $\phi$ 确定的，但是该平面绕法线自由转动时并不改变 $u$ 和 $\phi$ 值。加上第三个角度变量固定该平面的取向而不出现任何自由度则是后来的事。

这样，Sturcken 和 Croach 给出了如何利用已知的平行于三个晶轴的热膨胀系数，通过对各个取向进行计算来建立材料的热膨胀系数，他们假定不同取向的晶粒之间不存在相互作用，并将热膨胀系数的计算值与试验值进行直接比较得到了合理的结果。

Sturcken 和 Croach 引入了另外一个概念，即定量织构参量 $J$。这是一个用一个数的形式描写择优取向程度的参量，而不涉及择优取向的晶体学本质。$J$ 被定义为：

$$J=\pi/2\int_0^1\int_0^{\pi/2}f^2(u,\phi)\mathrm{d}u\mathrm{d}\phi=\pi/2\sum_{l,m}A_{l,m}^2 \tag{10-2}$$

对于紊乱取向晶粒集合，$J=1$；增加择优取向程度，$J$ 逐渐增大。Sturcken 和 Croach 发现，对 α-铀在 300℃下轧制，当轧下量为 10%时，$J$ 从约等于 1 增加到 1.29；当轧下量为 45%时 $J$ 增加到 2.58；当轧下量为 70%时，$J$ 增加到 3.44。当在 600℃下轧制时，轧制过程中发生了连续（动态）再结晶，只有少量的织构可以形成，轧下量为 70%时，$J$ 仅仅为 1.98。显然，定量织构参量是描述在连续加工过程中织构逐渐建立的非常有用的唯一指标。然而，迄今为止该参量还没有被广泛使用。Bunge(1982b)比较彻底地讨论了如何确定 $J$[也称为织构指标或织构锐度参量(texture sharpness parameter)]。

如前所述，Sturcken 和 Croach 的原始发明中保留了一个自由度，其中平行样品表面的平面（$h\ k\ l$）被认为是可以绕其法线自由转动的。

·p.445·

现在所使用的取向分布函数是完全确定而没有自由度的，所以定义任何特定的取向

分布函数需要三个角度而不是两个角度。它们是 Euler 角，且有一些可相比的定义。对于轧制板中的一个晶粒的最常见的 Euler 角方向是图 10-8 所示的 $\phi_1$，$\Phi$，$\phi_2$。Euler 角定义了三个晶轴的取向。那么，取向分布函数才能以三个晶轴为坐标轴用三维图表示出来。作为一个例子，图 10-9 给出了经 95%单向轧制铜的 ODF（Bunge，1968）。该图不仅示出了 ODF 的透视轮廓图（很容易看，但很少实际使用），还示出了一系列不同 $\phi_2$ 值

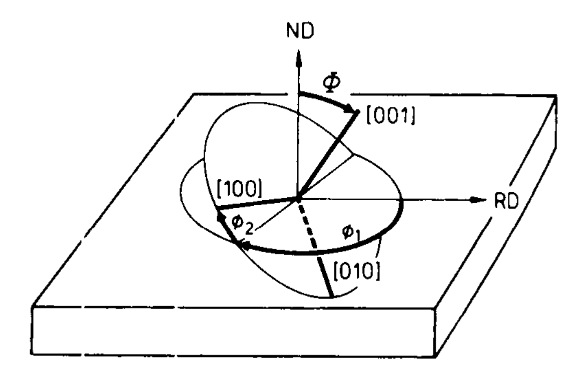
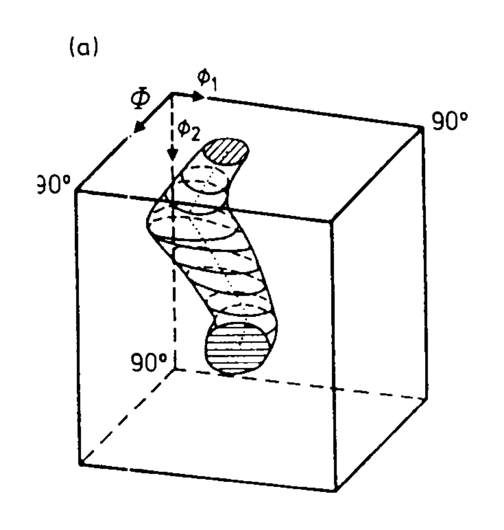



图 10-8　利用三个 Euler 角定义一个晶粒在轧制板中的取向

的界面图，它经常用于展示 ODF。这个 ODF 是用中子衍射确定的，该方法可以对未腐蚀的试样整个厚度范围内的织构做一定的平均。ODF 可与图 10-4（a）和（b）所示的相似材料的极图进行比较。在图 10-4 中，用不同的符号示出了许多“理想织构”。如果是简单的一种［例如图 10-4（c）黄铜的（110）［112］织构］，ODF 就是一个位于 ODF 胞中的小且近于球形的斑点（图 10-10），而不像铜那样呈一条不规则的“蠕虫”状。一个单晶体用 ODF 空间中的一个点来表示。

·p.446·

特别的是，早期的 ODF 是借助于（111）、（200）、（220）和（311）4 个极图的测量来确定的。现在所使用的数学方法是复杂的，在 Bunge 的一系列文章中有详细的叙述（1982a；1987a 和 1987b），其综述文章的题目是“三维织构分析，这一题目暗示了 ODF 只能用三维方法描述这一无关紧要的事实，同时也比较明确地指出作为二维投影图的极图仅能给出织构的部分信息。极图实际上是数十万个三个相互垂直（对（100）极图）的极的组合，没有办法建立它们之间的相互关系，从而了解大量晶粒的完整取向。事实



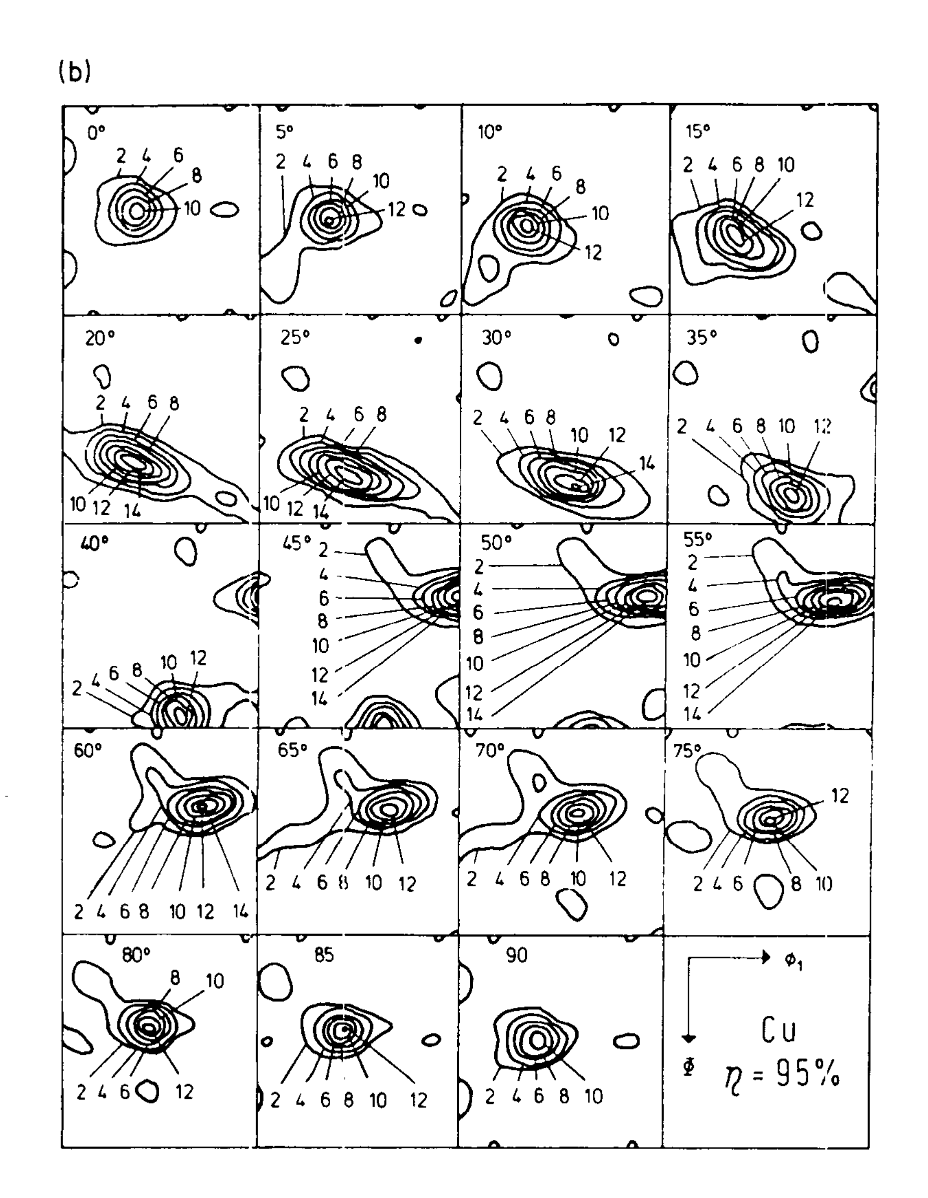



图 10-9 (a) 经 95%轧制铜的取向分布函数半高强度面的透视图（为了清楚起见，忽略了其中的一个分支）。(b) 相同的 ODF 用一系列截面的完全描述（Bunge，1982c）

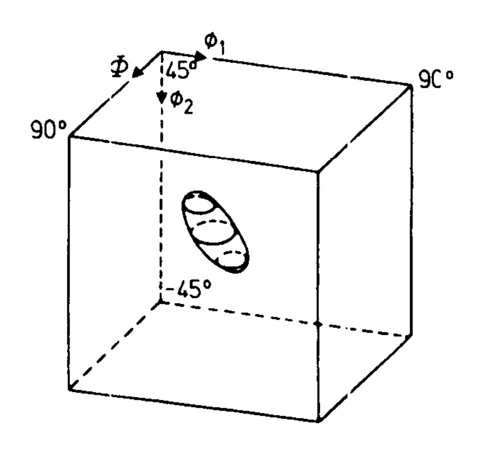



图 10-10 深轧 α-黄铜的 ODF（Bunge，1987a）

上，任何极图都可以用完整 ODF 投影到 ODF 空间中的曲面表示出来，而任何投影所转换的信息都要比投影前的完整三维信息要少。

ODF 是通过被称之为“极图逆转”的过程由极图计算得到的。极图函数简单地描述了特定（$h\ k\ l$）极密度相对于空间方向的变化关系，它可通过下述方程同 ODF 相联系：

$$P_{hkl}(\alpha,\beta) = (1/2\pi)\int f(\varphi_1^{hkl}, \Phi^{hkl}, \varphi_2^{hkl})\,\mathrm{d}\varphi_2^{hkl} \tag{10-3}$$

这样，极图函数与待定的 ODF，$f$ 直接相

关。为了求解方程（10-3），以便可以明确地确定 $f$（$\varphi_1$，$\Phi$，$\varphi_2$）为 Euler 角的函数，在极图逆转中需要使用大量的数学技巧。最常使用的方法是一系列级数展开方法（Bunge，1987a），在此方法中，$P$ 和 $f$ 分别被展开成以相关角度（$\alpha$，$\beta$）和 Euler 角为变量的级数，这样方程（10-3）就变成了两组系数之间的关系式了。用于展开 $f$ 的级数是前面提到的球谐级数。首先利用极图的测量确定极图函数的系数，然后利用极图函数系数的组合计算 ODF 的系数。这一过程取代了 Sturcken 和 Croach 提出的最小二乘法。这个先进的方法仅能在高速计算机的帮助下实现。

·p.447·

这个概述隐去了许多复杂性，它是在没有冗长的数学运算下能作的最好的。与晶体结构的确定时所遇到的情况类似，确定 ODF 时存在级数收尾误差。确定结构时，仅有有限的不同（$h\ k\ l$）的衍射强度可以利用，名义上有无限的参量要确定。还有另外一种误差来源，它类似于晶体结构测定时的相的问题（最简单的情况是无法知道其系数的正负），其结果是在计算 ODF 中产生“鬼织构”。如前所述，确认鬼织构的其它方法是它们是原始极图极关联问题的结果。然而，通过在计算中考虑到晶体对称性并注意到对任意 Euler 角组合 ODF 都不能为负，则鬼织构可以大大被消除。

在最近的几年间，提出和改进了大量的实现极图逆转的方法，它们被概述在第八届国际织构材料研讨会的小组报告中（Wenk 等，1988）。所提出的许多傅里叶方法是相互对立的（同晶体结构测定方法一样尖锐），同时还提出了一些在实空间中而不是在傅里叶空间进行的所谓“直接法”。许多相互对立方法的分辨率和一般精度的判定性比较也开始进行。用于描述 ODFS 的不同于至今被广泛使用的 Cartesian 方法的其它方法也被提出来，有关这些问题的细节可参阅该份报告。

提到各种各样的复杂性仅在于要说明实际确定 ODF 不是一件轻而易举的事情。然而，掌握三维织构描述（ODF）的优点是显而易见的，正像我们将要看到的那样，许多研究表明，确定完全的 ODF 是件有价值的工作。

### 10.2.4 微观（介观）织构及其确定和应用

到此，我们仅仅涉及了立方毫米量级体积（若使用中子衍射可达立方厘米量级）内平均织构的测量方法，极图和 ODF 不能给出局域织构的差别。例如，板的表面织构与内部织构存在差别，只能通过对样品逐步腐蚀后的一系列测量才能对此进行分析。原则上讲，极图和 ODF 不能给出板或丝中穿过极大数量晶界边界的取向差的种类和大小分布的信息。本节着重讨论这些问题。正如前面提到的那样，微观织构这一术语已经用来描述相邻晶粒之间取向差的种类和大小不是紊乱的状态。另外一个与之平行的适用于此种情况的术语是最近提出的“介观结构（Adams 等，1987）；Randle（1990a）则提出了“取向差织构（GMT）”概念；Watanabe（1984）则选择了“晶界特征分布（GBCD）”这一术语；“取向差分布”也已经被广泛使用。可以认为，这一丰富的专门术语来自于一个相当新的研究领域，我们将交替地使用微观织构和介观织构这两个术语。

·p.448·

在 10.1.3 节和图 10-1 中，我们看到了在经过一定冷加工的多晶体中，即便在一个单独晶粒内部，取向也确实是在变化的。不过，我们将仅仅主要讨论相邻晶粒之间的取

向变化，而忽略每一个单独晶粒内部的取向波动，为此，我们将主要论及轻微加工或再结晶材料，而所使用的方法对两种材料都是一样的。

可资利用的方法不仅包括X射线衍射，也包括电子衍射。直到最近，透射Laue X射线衍射法才被广泛摒弃。原因是当用显微X射线束时（典型直径为几十个微米），需曝光数小时（Cahn，1951）。然而，Gottstein证明，若使用超强同步辐射X射线源（见第2A卷第9章），用5μm×5μm X射线束，可以在大约1s内获得一张Laue照片，当同步辐射源变得更为方便时，这一技术将更为广泛地被使用。

Humphreys（1988）综述了现在使用的确定微观织构的许多技术（不包括Laue方法）。另一个最近关于微观织构的典型研究是Juul Jensen利用三种不同的方法对各种加工条件下金属微观织构所作的研究。

主要的X射线法是Kossel法（见第2A卷第9章）：这里，电子束在样品表面上被聚焦成一个小点（利用STEM可以小到20nm，如是SEM，则可小到1—2μm），在该点上特征X射线被激发出来，且分散在一个圆锥中。该圆锥中的一些射线被所研究的晶粒的晶面所衍射，并用透射或反射法检测。衍射图由一系列二次曲面的截面所组成。利用计算机自动分析方法很容易对其进行取向分析。Kossel方法首次被Ferran等（1971）用于研究铝多晶体再结晶的微观织构。后来被广泛用于铝合金（Bellier和Doherty，1977）和铁的（Inokuti和Doherty，1978）类似问题的研究。该方法曝光只需几分钟，且具有可对试样大面积进行研究的优点。

电子方法在TEM中的选区电子衍射是大家所熟悉的，然而，这种方法局限于对电子可以穿透的薄样品的小面积进行分析。其它电子方法包括Kikuchi（菊池）线法和类似于Kossel方法的电子花样（见第2A卷第1章），以及背散射电子花样和选区通道花样，这些方法概述于第2A卷第6章。在EBSP中，背散射强度具有晶体学分量（该花样源于高角Kikuchi花样效应），而电子通道花样则是电子通过平行原子列进一步传播的能力。将EBSP用于微观织构的研究是Harland（1973）开创的，并被Dingley（1984）所发展。

表10-1总结了各种确定微观织构取向技术的优缺点，它是将Humphreys（1988）所发表的结果修改而成的。

·p.449·

**表10-1　微观织构的检测：各种方法的优缺点**

| 方法 | 装置 | 最大空间分辨率 | 角分辨率（°） | 可否用于极不完整晶粒？ |
|---|---|---|---|---|
| 透射（电子）： | | | | |
| SAD | HVEM | 0.4 μm | 2 | 是 |
| SAD | TEM | 1.5μm | 2 | 是 |
| 微衍射 | TEM/STEM | 10nm | 2 | 是 |
| 微衍射 | FEG/STEM | 1nm | 5 | 是 |
| Kikuchi（电子）： | | | | |
| SAD | TEM | 1.5μmm | 0.2 | 否 |
| 微衍射 | TEM/STEM | 20nm | 0.2 | 否 |

续表

| 方法 | 装置 | 最大空间分辨率 | 角分辨率(°) | 可否用于极不完整晶粒? |
|---|---|---|---|---|
| SACP | SEM | 10μm | >0.5 | 否 |
|  | SEM/STEM | 1—2μm | 0.5 | 否 |
| EBSP | SEM | 0.5μm | <0.5 | 否 |
| Kossel(X射线) | SEM | 10μm | 0.5 | 是 |
| 劳厄(X射线) | 同步辐射源 | 5μm | <0.5 | 是 |

显微织构研究结果常用反极图表示(见10.2.1)。然而,像经常所做的那样,当人们的研究兴趣集中于相邻晶粒的取向关系时,将显微结构同微观取向信息结合起来是非常可取的方法。最有效的表达数据的方法源于Inokuti(1987),图10-11示出了该方法的一个例子。其所研究的Goss织构,即(110)[001]出现于用于变压器铁芯片的铁-硅合金(见10.3.5节)。该作者曾对这种工业上有价值的织构进行了长期的研究。作为表达透射Kossel法研究微观织构的例子,图10-11中约有1500个Kossel照片分别取自于各个再结晶晶粒,并用计算机予以分析。微观织构被储存在图像分析仪的内存中(见第2B卷),取向被变换成适用于极射赤面投影图的角度并输入图像分析仪内存,最终结果被打印出来。在打印结果中衍射同取向一一对应,如图中每个例子下面所示的极射赤面投影图的单位三角形(立方)。轧平面和轧制方向分布需要分别打印输出。图中的大晶粒带是具有Goss织构的二次晶粒。这种表示方法的精细之处是计算机绘制晶界宽度时,是依据其两侧晶粒的取向差大小进行的。

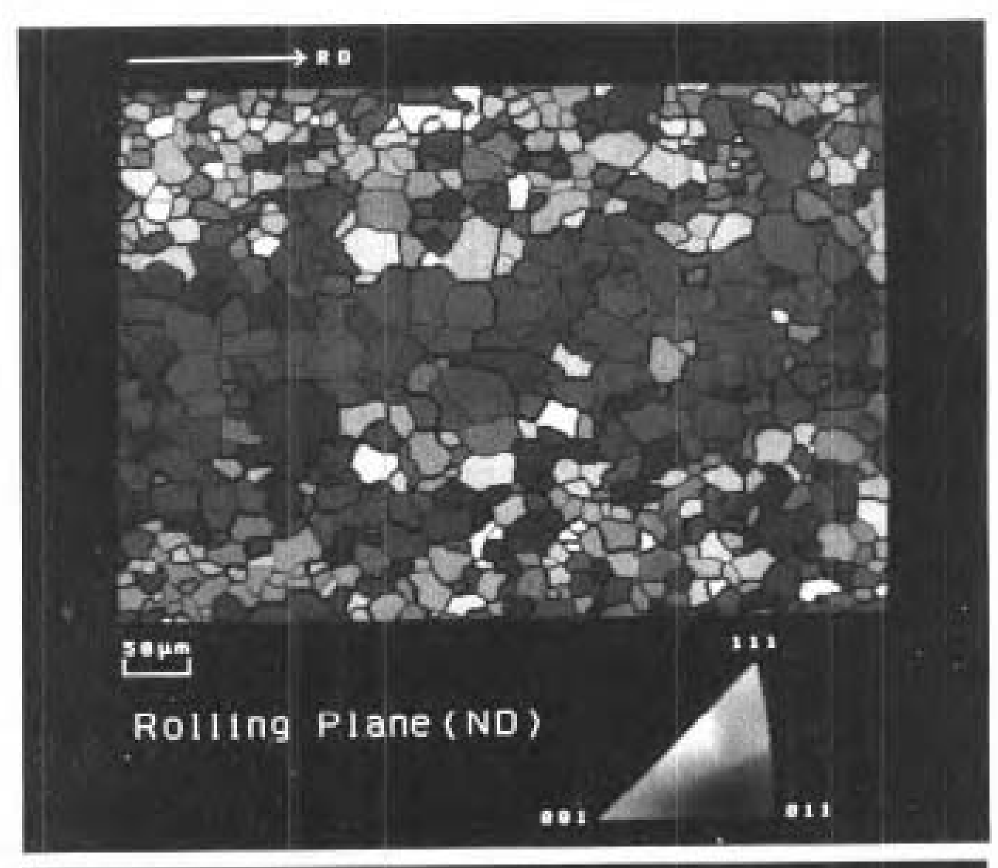
·p.451·

最近,Plege(1987)和Adams等(1987)提出了另外一种更为简炼的方法,即"取向关联函数(Plege)""取向相关函数"(Adams等,1987)。它被定义为p点的晶体取向$g$和$p'$点的晶体学取向$g'$同时出现的概率密度,$p$点和$p'$点由矢量$r$分开,与ODF相似,可以在$\phi_1$,$\Phi$,$\phi_2$空间对OCF作图。OCF是比较定量的方法,但没有Inokuti方法明了。另外一个改进是引入所谓"滑移转变数"$\lambda$的概念,它是位错滑移穿过一组晶粒边界转变阻力的一种度量,即可以用于晶界也可用于相界。对于晶界$\lambda$被定义为一个小的平均取向差的最大值。

两个相邻晶粒取向差存在两种情况。其一是经一定大小的简单旋转就可以从一个晶粒转到另外一个晶粒;其二是转轴也需要旋转。对立方晶系这一信息的处理相当困难,一般是选择转角最小的轴为转轴(如Randle,1990b;Prantl和Werner,1990),其中所用到的方法很早就由Mackenzie(1964)给出了。可用直方图表示转动角(它可与用相应理论方法建立的理想无序晶界直方图相比较)。另外方法是将转轴(也被称为"取向差轴")画在极射赤面投影图的单位三角形中,它可以清晰地示出这些轴是否为混乱分布的(Randle和Brown,1989)。作为比较,可用Mackenzie(1964)所给的方法建立转轴的无序分布。图10-12给出了一个例子,它取自于不锈钢中的晶粒生长,图中可以看出随着晶粒的不断生长,转轴的取向分布逐渐变得更不均匀(Randle和Brown,1989)。

·p.452·

为了合理地描述内部晶粒的转动,Frank(1988)重新使用了19世纪O.Rodrigues创



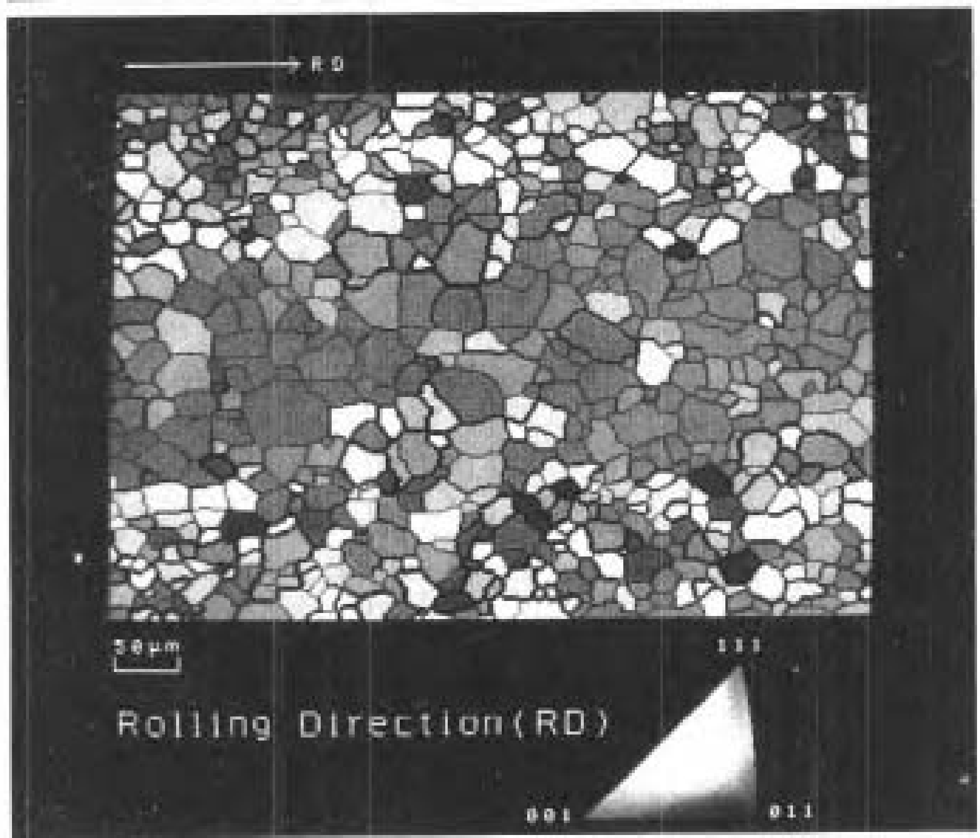




图 10-11 计算机生成的与微观组织结构相关的彩色取向图：(a) 轧制平面；(b) 轧制方向。该图取自于变压器钢板，其中含有 3.35wt% Si，0.013wt% Mn 及其它一些成分。板的冷轧量为 70% 在氩气中 850℃ 下进行 50h 的二次再结晶退火。微观组织结构取自与板表面平行且在表面以下板厚 1/10 厚度的平面中。(a) 中的红色晶粒和 (b) 中的蓝色晶粒具有 Goss 织构，(110) [001]（照片取自 Y. Inokuti 博士）

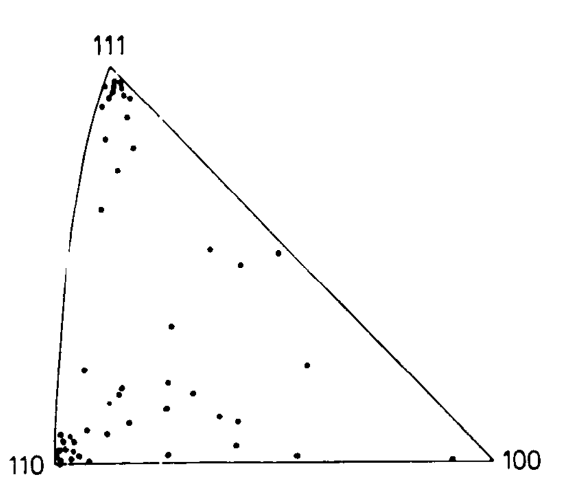



图 10-12 微观织构：数据取自再结晶不锈钢（f.c.c)，轻微轧制后再退火，表面诱导晶粒生长。极射赤面投影图的单位三角形示出了相邻晶粒对之间转轴的不均匀分布（取自 Randle 和 Brown，1989）

立的关于晶体取向和晶体对之间转动的表示模型，所涉及的数学细节读者可以参阅 Frank 的处理，现在，这种方法被称之为 Rodrigues-Frank 方法（Randle，1990），在单一一个三维图中，可以描述转轴的方向和转角的大小。图 10-13 示出了“Rodrigues-Frank”空间中的“基本区”并画出了三个晶轴。矢量 $R$ 的方向为转轴方向，长度为转角的大小（Randle，1990b）。该区示出了最大的可能转角。

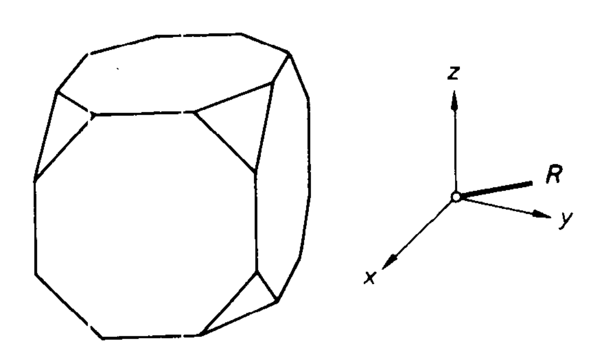



图 10-13 Rodrigues-Frank（RF）空间中立方晶体基本区的形状。原点在被截立方体的中心，$x$，$y$，$z$ 轴平行于晶轴 $a$，$b$，$c$。一个取向或晶内取向差在 RF 空间用矢量 $R$ 表示，转轴和转角分别用矢量 $\boldsymbol{R}$ 的方向和长度定义（Randle，1990）

Randle（1990a）证明了 RF 法在分析不锈钢（奥氏体）再结晶过程的实用性。这一再结晶材料的介观织构的 RF 曲线可以与模拟的经历两次孪晶产生的晶粒的介观织构曲线相比较，符合得很好（见第 9 章 9.4.5.4 中有关再结晶中孪晶规律的讨论)。

微观织构的另一方面是普通和“特殊”晶界的区别（如第 1 卷第 9 章所述)。特殊晶界是这样一种晶界，相邻点阵在晶界处符合得特别好，且它们具有局域最小晶界能，因此，特殊晶界常被称为低能晶界。另外一个常用的名字是 CSL 点阵，因为它们被定义成相邻两个晶粒之间的“相符点阵”，即两组点阵中的部分阵点位于一个相同的相符点阵上。特殊程度用 Σ 数来描述，Σ 是一个晶粒中的阵点与另一个晶粒的阵点相符或近似相符的分数的倒数。Σ 数越小，其所代表的晶界就越特殊（非常低角度的晶界是

一种特殊形式的特殊晶界)。可以预期，一个具有大量特殊晶界（不是无序的，但允许与理想取向关系有小的偏差）具有特殊的性能，特别是力学性能，同时具有特殊的晶界可动性、耐蚀性能和电性能。

·p.453·

Watanabe（1984 和 1988）对特殊晶界的这种影响进行了若干年深入的研究，他提出了通过“晶界设计”来改善多晶体材料的性能（特别是延性）。与之相关的最近的一个例子见于 Watanabe 等人（1989）所写的论文，其中对 Fe-6.5mass% Si 进行了专门的研究。这种用于变压器板材的合金由 Arai 和 Ohmori（1986）所发展并为人们所熟悉。该合金经快速凝固后进行小心的热处理。他们使这种精选合金成为延性的（就像能够给出对磁性有利的织构一样），从这种合金的常规脆性来看，这是一个明显的成就。Watanabe 等对各种热处理状态的该种合金进行了研究，如图 10-14（a）所示，他们发现了比无序的普通状态多出许多的特殊晶界，并达到了所要优化的最大值。在这篇文章中他们非常详细地研究了晶界频率与 $\Sigma$ 之间的函数关系，并在理论上发现了 $\Sigma^{-1/3}$ 和晶界频率之间的线性关系。这种关系示于图 10-14（b）中，图 10-14（b）中还示出了延性 Fe-Si 合金的特殊晶界频率远高于具有无序介观织构的材料（其中 $\Sigma^{-1/3}=1$ 代表小角晶界）。

最近，Lim 和 Watanabe（1990）详尽地模拟了简化的多晶体的断裂过程，证明了高分数阻碍断裂的低角晶界可以提高整个多晶体的断裂韧性。低角晶界很容易使滑移从一个晶粒转换到另一个晶粒（正像前面提到的用滑移转换数 $\lambda$ 来描述的那样)。

·p.454·

Lartigue 和 Priester（1988）测定了掺杂多晶氧化铝的镁的介观织构，发现经 1500℃热处理后，存在极大量的特殊晶界分数。他们还指出，这种晶界可以减少晶界外禀位错源和吸收晶界外禀位错，从而可以提高该种材料的蠕变抗力。

在 Nichols（1991）和 Nichols 等（1991）最近所发表的一系列文章中，对介观织构进行更为详细的分析。他们建立了一种逾渗理论来分析晶粒集团（cluster）的大小和形状，其中每个晶粒被具有小的取向差的晶界与至少一个最近邻晶粒分开（取向差的最大值可以强行加人，在他们的工作中取为 10°)。这个工作完全是通过模拟来完成的，开始时，规则晶粒的二维排列是紊乱取向的，而后建立晶界能和取向差之间的关系并通过假定晶粒转动来建立微观织构的模拟（见第 9 章 9.3.3.2 节）。这种所谓的集团是逐步建立的。所施加的约束（如一个方向场或应力）通过一个简单的程序而起作用来加速集团的形成，并约束集团，使之拉长且平行于约束的方向。(一个好的例子是，由于弹性各向异性，应力影响石英砂介观织构的改变，见 Cahn 的综述，1978)。这些作者从中得出结论试图借助诸如平均晶粒大小这样简单的概念来说明性能有时是太不完善了，平均集团的大小是非常近似的。Watanabe 无疑会同意的！他们的研究看来是受到 Dimos 等（1990）的试验观察的启发，即双晶 $Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$陶瓷超导体的临界电流与晶界处的取向差密切相关（图 10-15)。这表明，在多晶体中低取向差集团的产生是决定临界电流的至关重要的因素。事实上，Nichols 和 Clarke（1991）曾利用他们的方法对图 10-15 中的数据进行解释。多晶金属膜的电阻率也被认为对介观织构有类似的依赖关系。

·p.455·

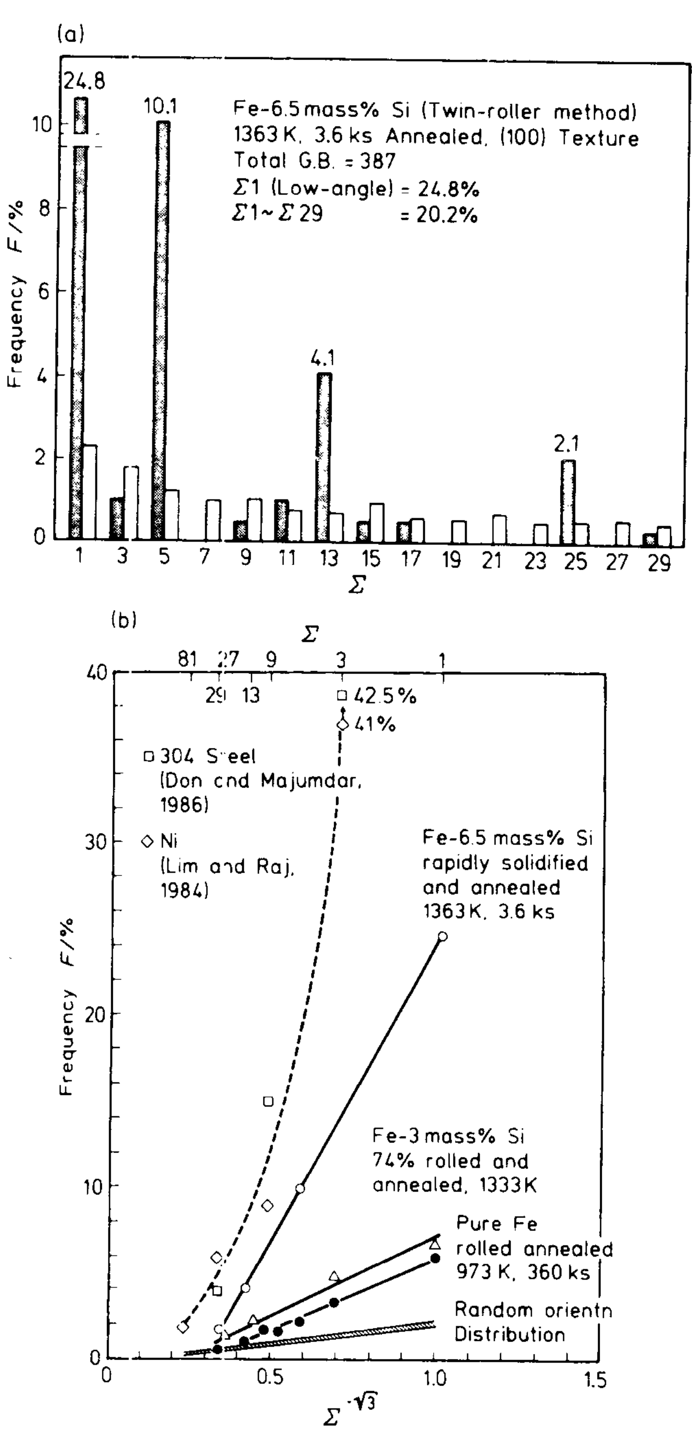



图 10-14 (a) 快速凝固和退火后 Fe-6.5mass%Si 合金条带中在优化热处理态下特殊晶界频率与 Σ 的关系；(b) 与 (a) 相同的数据与其它材料的数据画在一起，示出了特殊晶界频率作为 Σ 的函数。影线柱代表试验值，空心柱代表的是织构无序时的期望值（Watanabe 等，1989）

## 10.2.5 织构的在线测量

正像下面概述的那样（见 10.3.1 节），钢板的成形性与宏观织构的类型与程度密切相关。如果能对轧机上移动钢板中的织构连续地进行适当的测量，则对深冲和压力成形

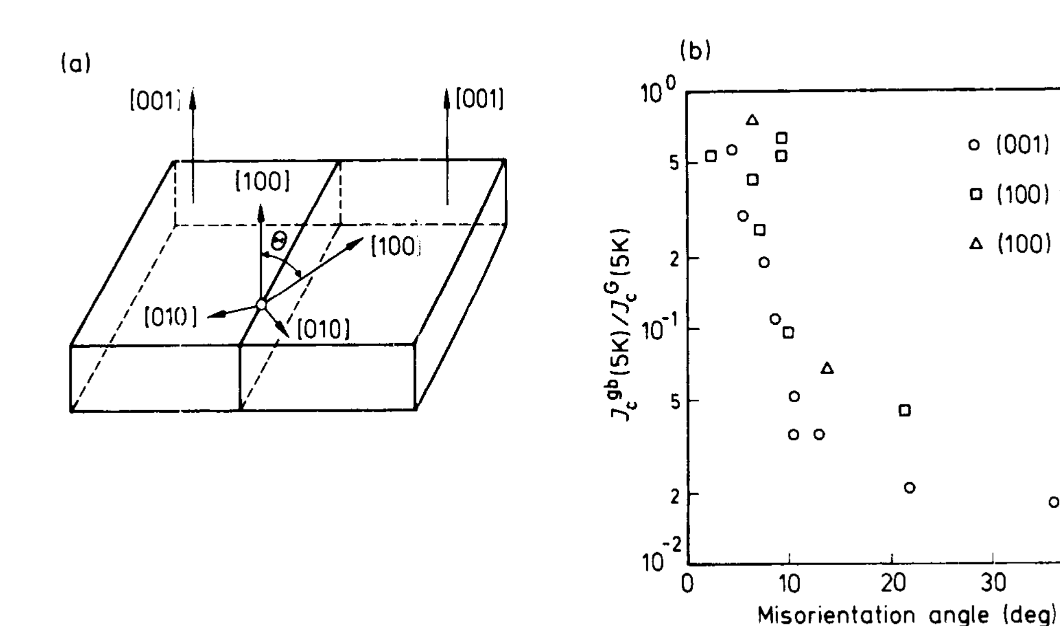



图 10-15 5K 下穿过双晶 $Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 陶瓷超导体的临界电流（Dimos 等，1990）

（就像汽车车体）用板材的质量控制是非常有利的。最近发展了一种专门用于此目的的设备（Kopineck 和 Bunge，1988）。详细的分析表明 $r_m$ 值（深冲性的一种量度，见 10.3.1 节）与平行板面的（220）和（221）衍射强度密切相关，根据织构的类型，$r_m$ 正比于（220）强度或正比于两个强度和的权重函数。这种设备使用一个能够产生强的连续辐射的 X 射线管和一对可对能量进行分开的用袖珍冷却系统冷却的锗探测器（这种探测器需进行永久的冷却以避免不可修复的损伤）。其原理是能量分散 X 射线衍射（见第 2 卷第 9 章）。两个衍射强度在两个位置上（即两个不同的 Bragg 角）被连续测量，这是可能的，因为探测器可以分辨能量，从而可以分辨连续辐射中的波长，这样特定晶面衍射的特定波长辐射便可以从总的信号中检测出来。这种装置可以同时连续监测织构的类型和强度，这就意味着可以连续地记录所导出的 $r_m$ 值。这种设备等效地给出了与定量织构参量 $J$（已在 10.2.3 节中叙述）类似的一些参量。

由于记录装置的时间常数的原因，从实际测量导出 $\gamma_m$ 值大约间隔 10s 钟，它相当与 100m 钢带的长度。事实上，织构的性质与强度在这样的长度内变化是小的，所以这样的空间分辨率是可以接受的。这种装置可以在线地修正或制动生产钢板的轧机中运行。

## 10.3 织构对性能的影响

织构影响许多重要的使用性能：研究最深入的是深冲和压力成形（特别是钢板）性能及铁磁各向异性（因为它影响变压器铁芯片的质量）。这里我们给出一个总结性的评述，并在参阅非常丰富的文献基础上给出织构-性能关系的一些问题。

### 10.3.1 延性、深冲和 $\gamma$-因子

·p.456·

对拉伸试验，塑性应变比或塑性各向异性参量被定义为

$$r = \ln(w/w_0)/\ln(t/t_0) \tag{10-4}$$

式中，$w_0$ 和 $w$ 是板的起始和最终宽度，$t$ 和 $t_0$ 是板的最终和起始厚度。Lankford 等（1950）的首次发现该参量与深冲性密切相关，所以，$r$ 常被称为 Lankford 值（Lankford-value)。在这种联系中实际重要的是从许多不同方向测量的 $r$ 的平均值 $r_m$（有时将该参量记为 $\bar{R}$)。若干年后，人们发现（Burns 和 Heyer，1958）$r_m$ 值又可以从主要织构参量中计算出来。这些关联的原因及深冲过程的本质在有关可成形钢板的章节中详细说明（见第 7 卷第 7 章第 7.3.4 和 7.3.5 节），在此不再进行详细的讨论，除了指出迅速地减小板的厚度在深冲中会导致早期断裂外，低的 $r_m$ 值实质上意味着有限的深冲能力。应当着重强调的是，工业上广泛应用的压力成形工艺（例如，汽车车体和民用耐用品）可以认为是一种特殊的深冲成形，因此，适当控制塑性应变比影响大部分工业生产。

·p.457·

图 10-16（a）示出了作为 $r_m$ 函数的极限冲压比，图 10-16（b）则示出了 $r_m$ 是如何依赖于简化的织构比，即（111）平面平行于轧平面的晶粒数与（100）平面平行于轧平

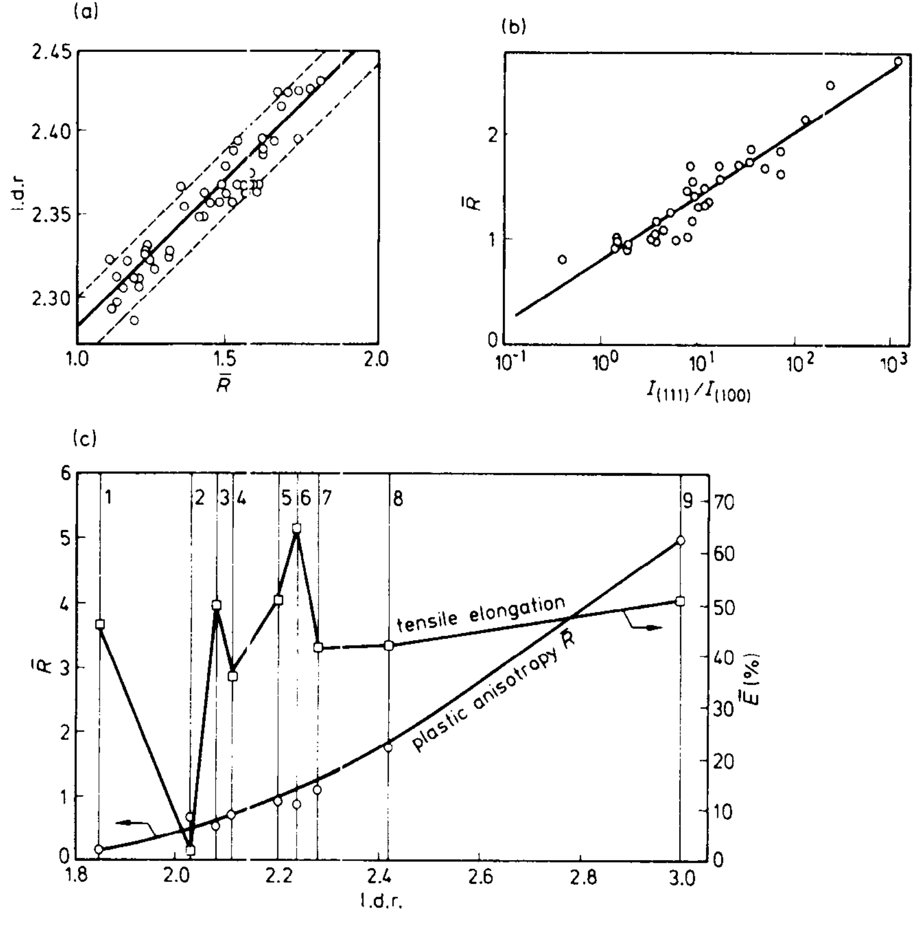



图 10-16　(a) 中碳钢的可深冲性，用作为材料的平均 $r$ 值（$r_m$，这里是 $\bar{R}$）的函数的临界冲压比表示（l.d.r = 完全冲压而不断裂最大坯料直径与冲头之间的比）(Atkinson 和 McLean，1965)；(b) 中碳钢的 $\bar{R}$ 值与近似以（111）面平行轧平面的晶粒体积同近似以（100）面平行轧平面的晶粒的体积比（$I_{(111)}/I_{(100)}$）之间的关系（Held，1976)；(c) 一些金属与合金的临界冲压比：1—轧制并退火后的锌；2—轧制铝；3—立方织构韧精铜；4—轧制并退火后的铝；5—平衡织构韧精铜；6—轧制并退火后的韧精铜；7 和 8—不同的中碳钢；9—轧制并退火后的钛合金（Wilson，1966)

面的晶粒数的比。图 10-16（c）是值得注意的曲线：它示出了对许多不同金属和合金极限冲压比随 $r_m$ 的变化，并示出了当 $r_m \approx 0.1$—5 时宽的 l.d.r 范围(1.9—3.0)(Wilson，1966)。该图是织构诱导塑性应变各向异性对控制冲压能力上起主要作用的明显证据。

关于织构在与板冲压和延展性相关行为中作用的比较详细的含有数据的讨论可参考 Bleck 等（1988）的综述。最近日本人在控制和改善深冲钢板方面取得特殊的进展（例如，通过加入钛以获得超深冲钢板，Fukuda 和 Shimizu，1972），这方面进展的一些细节可参考日本作者所著的第 7 卷第 7 章。有关钢的织构控制以实现高的深冲性将在下面的 10.4.1 节中进一步陈述。

铝合金同样需要优化织构以获得最好的可冲压性，但是这里可能比较重要的是降低像制耳那样明显的各向异性（见下节）。为了冲压其它有色金属同样要进行优化织构的处理，例如用于优质电解电容的纯铝板（Pokros，1989）。结构在钛及锆合金一定的可冲压性设计方面特别重要，结构在可用的和完全不可用的材料中是完全不同的，（如 Tome 等，1988）。Hower（1990）最近对织构与钛合金的热加工之间的关系进行了讨论。

织构对确定形变孪晶可能性的作用已由 Chirkin 等所研究（1990）。

人们进行了各种尝试以建立一种严格的关于各向异性、有织构板的塑性变形行为（深冲）的严格理论。其中最近的研究是 Lequeu 和 Jonas（1988）所做的：他们使用连续统塑性理论合理地处理不同类型织构的效应，而且能详细解释为什么具有（111）平行板面的织构能给出中碳钢最佳的性能。

### 10.3.2 制耳

正像所看到的那样，在板平面的不同方向进行拉伸时，$r$ 值也随之不同。这种各向异性的结果是在深冲过程中厚度应变和宽度应变的平衡随方向而变化，所以冲压应变不是各向同性的。这导致深冲杯出现制耳，此时，本应是边缘光滑的冲杯实际上是波纹状的，且表现出一系列叶片（制耳），典型的情况是出现在沿杯的边缘间隔 90°的方位上。其麻烦是：(a) 它增加了必须对冲压产品进行的机加和其它工艺；(b) 它意味着产品的厚度分布随方位上变化的，因此，需要比应变是各向同性所需的更厚的仿形装置。制耳是一个与铝合金冲压饮料罐相关的特殊问题，这实际上是一个很大的工业，而且其中非常小的质量偏差在经济上都是至关重要的。

·p.458·

导致制耳的各向异性常用平面各向异性 $\Delta r$ 来描述，其定义为

$$\Delta r = 1/4(r_0 + r_{90} - 2r_{45}) \tag{10-5}$$

式中，下标代表在与轧制方向成 0°，45°，90°的测量值。

为了控制织构以便使制耳最小或被消除所采取的各种措施在下面的 10.4.1 节中讨论。有关铝合金中制耳的特别详细的讨论可以在一个讨论会文集（Merchant 和 Morris，1985）的许多文章中找到；该文集中由 Bunge（1985）所写的一篇文章是典型的由实测 ODF 计算作为钢板方向函数的 $r$ 值的论文，并得到了符合很好的结果。因而，ODF 是可以用来预测制耳行为的一种方法，尽管可以利用深冲试验快速地检测这种行为。Nelson 等（1988）所建立的方法也许是更有用的：他们利用经验统计相关试验可以在终退火和冷轧前从不同铝合金坯料热轧态的 ODF 中非常精确地预言它们的制耳行为，这里，ODF

可以用作产品早期质量控制的手段，并预测何种坯料不宜进一步加工。

### 10.3.3 强度、韧性和疲劳抗力

一定的织构（典型的是通过适当的变形或退火得到）可以在板材的一定方向产生额外的高强度，就程度而论，这在诸如钛、锆、铍、镁和铀这样的低对称材料中是明显的。这种现象就是熟知的“织构硬化”。

Hosford 和 Backofen 是这一金属学领域的名家，他们在 60 年代发表了一系列试验和理论文章（例如，Hosford 和 Backofen，1964；Hosford，1969）。他们应用连续统力学，特别是 Hill 金属塑性理论，从特殊方向屈服应力的测量，可以预测各种施加应力方式下的屈服点。从而，他们可以解释 Babel 等（1967）的发现，即用适度织构硬化的 Ti-5Al-2.5Sn 合金制成的压力容器的屈服强度比各向同性合金约高 40%，破裂强度比各向同性合金约高 75%。

Hosford（1969）还更为广泛地分析了六方金属的行为。其中一些金属形成非常强的以基面平行轧面的织构，其中织构给出高的 $r_m$ 值，并由此给出在双轴拉伸条件下的显著织构强化。另外，特别是具有多重变形机制的钛和锆形成较为复杂的织构。按 Hosford 的观点，任何关于六方金属的严格分析都是极为困难的，这可由文献一般都避免分析六方金属的织构强化而得到说明。这些金属性能对织构的敏感性可由图 10-17（Wilson，1966）中判定出来，图中示出了联系屈服强度和晶粒尺寸的 Hall-Petch 曲线随板材方向的变化曲线，以及固定一个方向而随织构类型的变化曲线。变化是非常大的。

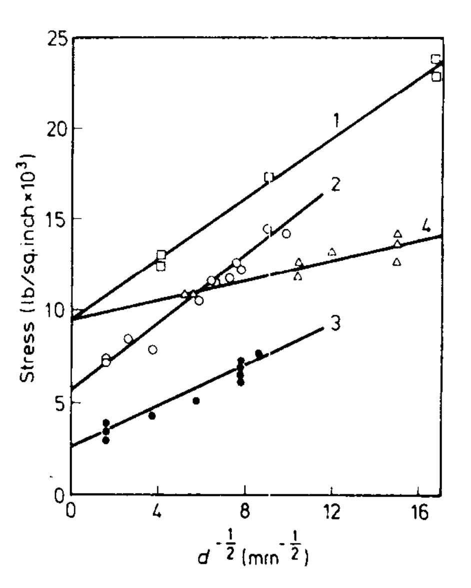



图 10-17 织构对挤压和退火后的镁棒 Hall-Petch 曲线的影响：1—挤压比为 54:1，平行于挤压轴；2—挤压比为 7.5:1，平行于挤压方向；3—同 2，与挤压轴成 35°角；4—挤压板材，平行于挤压轴（引自 Wilson，1966）

·p.459·

最近，由 Hosford 和 Backofen 开创的这类研究已经减少殆尽了，有些问题显然是需要纠正的。

业已证明，强的织构同样对疲劳寿命有特殊的影响。图 10-18 示出了 Ti-4Al-4V 合金试样的疲劳曲线，试样取自基面垂直轧面而平行于轧向的轧态合金。图中用“T”标记的曲线的加载方向为横向，即垂直于基面；用“L”标记的曲线的加载方向平行于基面；这种效应可能来源于“L”试样中限制了机械孪晶。还发现镁合金的基面板织构越强，其蠕变抗力越好（Roberts，1960）。

·p.460·

与各向同性材料相比，织构强化合金一般都降低了可成形性，因此，织构控制对成功地进行成形是非常重要的，特别是对那些本征低延性的材料，例如铍。韧性控制（例如，有织构的 Ti-6Al-4V（Roberts，1960）是一个欠发展的领域：关于这一重要课题的文献极少。1988 年召开的第八届织构讨论会文集既是如此，其中有 300 篇文章是阐述形变

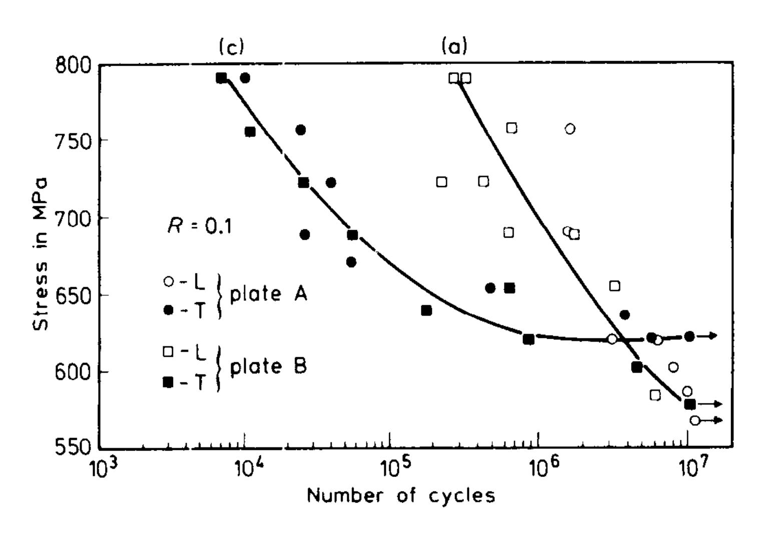



图 10-18　试样取向对有织构的 Ti-6Al-4V 合金疲劳寿命的影响
（见正文，Larson 和 Zarkades，1976）

织构的，仅有 2 篇文章是关于有织构的六方金属的断裂韧性的，而且两篇文章都不具体。

### 10.3.4　微观组织结构和力学性能

前面的三节中所论述的均是针对宏观织构而言的。力学性能还可以从微观织构（介观织构）的观点进行分析，正像在 10.2.4 节中所看到的那样，特殊晶界起着非常重要的作用。尤其是读者回顾了 Watanabe 的晶界设计的观点和特殊和晶界对增加断裂韧性和延性的作用，也许能说明用相似的观点研究六方金属的延性及尝试对该类金属进行晶界设计是有益的！

多晶体腐蚀和应力腐蚀行为的研究，包括与液态金属接触的影响，普遍证实小角晶界和孪晶界不受此类接触的影响。Ortner 和 Randle（1989）最近研究了 650℃时效的奥氏体不锈钢的应力腐蚀敏感性．他们发现尽管小角晶界（及回火孪晶界）对时效处理不敏感；但是无论是一般的大角晶界，还是 CSL 型大角晶界对此则是敏感的。

### 10.3.5　磁性能和织构

随励磁场与晶轴的角度的变化，软磁合金（具有高的磁导率和低的矫顽力）性能可能相当不同。在 b.c.c.Fe-Si 合金中对此进行了细致深入的研究，该种合金大量地用于变压器铁芯片，织构在这类合金中是至关重要的。

·p.461·

重要的结果示于图 10-19 中。图 10-19（a）示出了很久以前 R.M.Bozorth 确定的铁晶体沿［100］、［110］和［111］方向的磁化曲线。显然，磁化沿着易磁化［100］方向是最为有利的，因为可以得到非常高的磁导率，进而得到非常小的磁滞损耗。铁芯的能量损耗中部分来源于磁滞损耗，部分来源于涡流损耗，后者可通过增加合金的电阻加以降低，即可通过硅的合金化来实现（尽管这不是该种元素合金化的唯一原因），前者可以通过获得宏观织构的方法得以降低。织构对降低铁芯损耗的作用适于图 10-19（b）（图中还示出了金属玻璃铁芯的损耗，金属玻璃铁芯已开始取代甚至是最好的晶体 Fe-Si 铁芯）（见第 9 卷第 9 章第 9.6.1 节）。

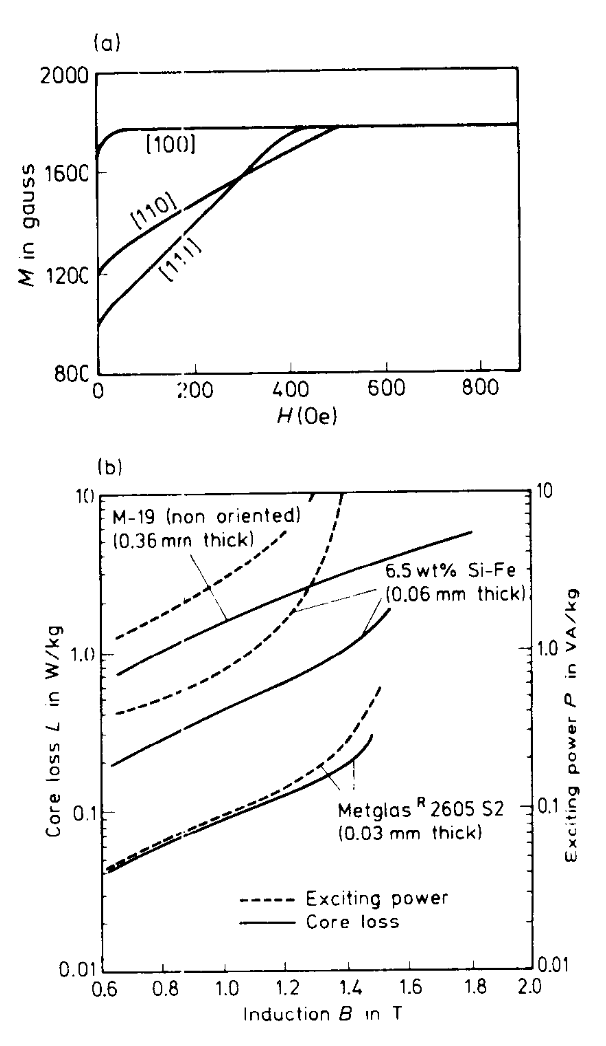



图 10-19 (a) 纯铁单晶沿不同晶轴的磁化曲线；(b) 退火的晶粒有取向的 Fe-6.5mass%Si、无取向的 Fe-3.5mass%Si 合金及金属玻璃 2605 S2 铁芯损耗和励磁场与磁感应强度的关系（Das 等，1985a）

变压器铁芯主要是受到相互垂直的两个方向磁场的作用，从而产生闭合的场电流，显然，(100)［001］织构是理想的，因为这两个方向都是易磁化方向。这样一种织构虽然可以获得（见 10.4.3 节），但其成本是不能接受的。将这种织构称为 Goss 织构或立方棱织构的原因即是如此（Goss，1934）。如果是（110）［001］织构，场电流大部分平行于［001］，小部分平行于［110］，这不是十分有利。

几十年来，标准的变压器铁芯一般含 3.0—3.5mass%Si，但是来自金属玻璃的启发使人们努力制造含硅量高大 6.5mass%Si 的晶态板材，这种板材仍然具有织构。该种合金具有明显高的电阻率，因此可以降低涡流损耗。3%的 Si 足以抑制 $\alpha/\gamma$ 相变，因此可以在高温下退火以产生所需的 Goss 织构。高硅含量一般要产生高脆性合金，以至于不能轧制。然而，快速凝固技术可以使高硅材料具有足够高的延性。用于产生 Fe-Si 合金织构的方法在 10.4.2 节中讨论。

永磁体（特别是 Nd-Fe-B 永磁体）同样是高度磁性各向异性的，为了产生尽可能高的剩磁，必须在多晶体材料中引入织构。这一般是在磁场退火时实现的（在 10.4.6 节中讨论）。

### 10.3.6 其它性能

核燃料的辐照和热循环具有一系列效应，其中之一可能是形状畸变。则是早期裂变反应堆的严重问题，同时给使用金属铀燃料时与反应堆相关的“镁合金”（Magnox）的增值带来麻烦。金属铀具有正交单胞，该种合金在0—200℃受中子辐照时，取向的不同使其辐照行为大相径庭：如果轴向是［100］，在100℃下消耗1%时，使长度减少42%；如果轴向是［010］，其长度增加42%；而当轴向是［001］时，长度则没有变化（McIntosh和Heal，1960）。这种现象是点缺陷在辐照中复杂重新分布所引起的，其中的细节在此无关紧要。由于铀中轧制和挤压织构明显地具有［010］沿着轧制方向（Holden，1958；Dillamore和Roberts，1965），所以若多晶铀即便具有非常弱的织构，其增长也是不接受的；仅当混乱取向的材料增长行为才是可以接受的，因为单个晶粒的增长或收缩在统计上相互抵销。图10-20示出了这一点，同时示出了β-淬火金属铀低的可以接受的增长速率。该种金属在α/β相变温度662℃以上进行加热，β-铀具有非常独特的四方结构，而当其转变为正交结构时产生无序取向分布，如图10-20所示。

·p.462·

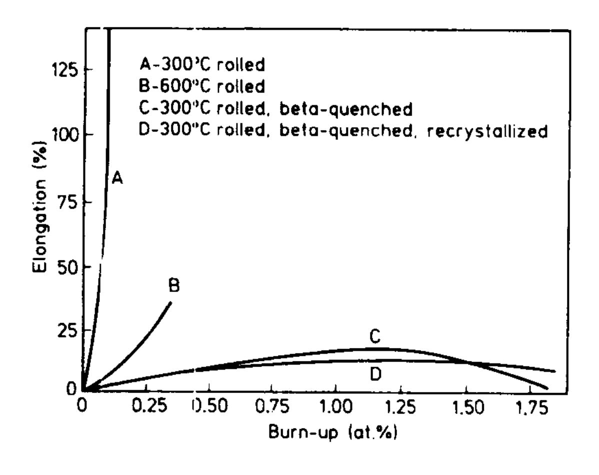



图10-20 不同的制备过程对金属铀在中子辐照时纵向增长的影响（McIntosh和Heal，1960）

另外在电解质电容器的生产过程中，织构的作用不是所期望的。其中包括铝箔层，被液态电解质隔离的阳极（氧化）与阴极，这些能确保阴极物质能够有效地到达阳极氧化物镀层的自由面上。而氧化物起到绝缘的作用。为了使单位体积箔堆能达到高的电容量，采用腐蚀的方法来增大阳极箔层的有效面积是至关重要的。研究发现，用隧道腐蚀方法可使表面积增大到70倍；腐蚀剂沿着铝点阵的［100］方向发生侵蚀，为了获得最佳效果，微细［100］隧道必须垂直于箔层表面穿入，即箔层必须具有立方织构（001）［100］。同时为了获得单位体积的最大电容量，在保证获取最佳织构的过程中采用了许多独创而又精巧的方法。Ibe（1988）已作了详尽的描述。在微型电路的准备过程中，为了精确除去金属表面的细小沟纹，及对于印制电路板使用的铜箔也要求采用特殊的腐蚀方法。这就要求腐蚀呈现各向异性，我们所熟悉的硅晶体的腐蚀即如此。研究表明，在某些情况下，(111)面倾向于平行表面的织构化的铜多晶体带材易于进行所要求的那种各向异性腐蚀（Nelson等，1988）。

### 10.3.7 织构对残余应力测定的影响

·p.463·

X 射线衍射方法常用于多晶体材料中残余应力的性质（内应力）和大小的测定。标准方法是大量文献描述的所谓 $\sin^2_{\Psi}$ 法（Barrett 和 Massalski，1966，第 466—485 页；）Macherauch，1966；Jones，1986）。图 10-21 示出了不同入射角与一系列背射衍射线（图片或衍射仪）之间的几何关系（见图注）；使用高 Bragg 角并且测定大体上与 X 射线束平行的一组晶面的面间距 $d$。理论表明，理想条件下，不同的 $\Psi$ 值与点阵晶面间距应遵守如下方程：

$$\frac{\triangle d_{\Psi}}{d_{\Psi=0}} = [(1+\nu)/E]\sigma_{\phi}\sin^2\Psi \tag{10-6}$$

其中，$\triangle d_{\Psi}$ 是射线与试样表面垂直时测定的晶面的面间距和射线与该方向呈 $\Psi$ 角时所测定的面间距之差。$\nu$，$E$ 分别是泊松比与杨氏弹性模量，如果残余应力仅仅是单个主应力，并且方向未知，或者应力是二维的（一般情况），那么利用类似的 $d$ 和 $\Psi$ 的关系取不同的 $\phi$ 值（图 10-21）就可以测定表面的主应力和方向。实际上，大多数情况下 $d$ 与 $\sin^2\Psi$ 呈精确直线关系（Jones，1986）。但如果存在强织构，情况有所不同，d 与 $\sin^2\Psi$ 也许是曲线关系。例如，对于存在高残余应力和强织构的电镀沉积物，将会出现这种情况：很难利用 X 射线衍射测定残余应力（见第 11 章的 11.3.2 部分）。

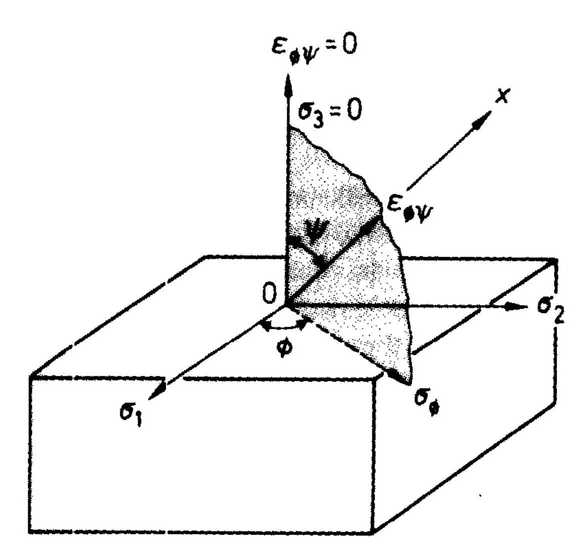



图 10-21　$\sin^2\Psi$ 方法的示意图。假定残余应力处于平面应力状态。矢量 XO 代表 X 射线束：一组实验中，$\phi$ 值保持不变而改变 $\Psi$；另外一组实验中改变 $\phi$ 值并且对不同的 $\Psi$ 值进行照相

Greenough（1949）最早研究了当 $d$ 与 $\sin^2\Psi$ 不成比例情况下残余应力的测定问题。结果表明，不同取向的晶粒产生屈服所需应力不同，所以在外加应力撤除后，不同取向的晶粒处于不同的应力状态。单个晶粒范围内残余应力的存在妨碍测量，即比晶粒尺寸大得多范围内残余应力是均匀的。困难并不完全是由织构的存在而引起的。最近许多作者对与织构相关的具体问题进行了分析。Dölle 和 Cohen（1980）作出的分析可能是最有用的。

·p.464·

他们的分析像其它近期分析一样，主要是针对弹塑性的各向异性，尤其是弹性各向异性。对于强织构材料，X射线弹性常数随 $\Psi$ 和 $\phi$ 不同而发生变化，这是因为不同取向的晶粒是以每个这样的倾角离散测定的（这也是 Greenough 分析的关键所在）。有趣的是，当采用 X 射线方法测量时，这些有效弹性常数的计算结果表明，对于（$h00$）和（$h\ h\ h$）反射晶面的 X 射线弹性常数不依赖于 $\Psi$ 和 $\phi$ 的值，并且即使存在织构，$d$ 与 $\sin^2\Psi$ 的线性关系也可获得。图 10-22 示出了 75%轧下量的低碳钢的实验结果（这个问题的所有实验研究都是采用低碳钢所做的）。用应变 $\epsilon_{33}$代替 $d$ 作图，与通常曲线相当。这些曲线证实了上述重要结论的一般性。结果表明了两件事实：(1) 残余应力在存在强织构的前提下仍能通过选择合适的衍射束测定。尽管不是完全的应力状态（一般是选择适当的 X 射线波长以保证所选面能以足够高的 Bragg 角进行反射；(2) 即使并没有选取有利的点阵平面，也将存在一个 $\phi$ 角使得 $d$ 与 $\sin^2\Psi$ 成比例关系。

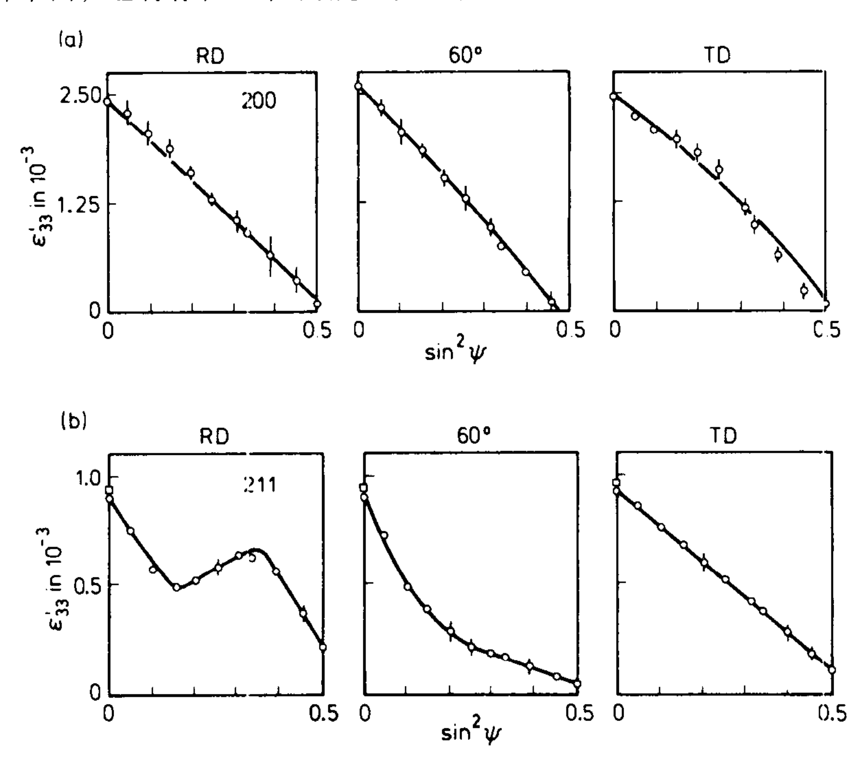



图 10-22 点阵应变。轧下量为 75%的低碳钢板材的 $\epsilon_{33}$与 $\sin^2\Psi$ 之间的关系。不同的方位角 $\phi$，(a) 200 反射；(b) 211 反射。小竖线表示 4 种测量结果的变化范围（摘自 Dölle 和 Cohen，1980）

这个问题的最近理论研究（Brakman，1988）通过引入 ODF 方法而提供实际意义上的织构（非理想化的）取得了更加有力的分析。但是困难仍难以克服。

然而，Behnke 和 Hauk（1991）成功解释了黄铜中不同取向晶粒群中的不同内应力。其应力也是按照上面提到的采用 X 射线衍射法测定，并与由 ODF 极图方法计算的应力结果进行比较。

最近，Krawitz 和 Holden，（1990）应用中子衍射测定残余应力。中子比 X 射线穿透能力强得多，这样，织构是更大体积范围内的平均结果。这种穿透也使问题复杂化，大块材料的残余应力体系有三个主应力而不是平面状态时的两个主应力。尽管如此，通过选取适当的（$h\ k\ l$）和入射角，并考虑织构，能够断言即使存在织构内应力也可采用这种方法成功测定。

·p.465·

## 10.4 织构控制

本节着重介绍在追求理想性能尤其是力学和磁学性能前提下控制织构的各种方法。包括热处理，因此再结晶和晶粒长大的不同过程是特别值得注意的。但再结晶和晶粒长大的基本原理涉及极少，这些问题在本书第9章有详尽的论述。

### 10.4.1 热轧和冷轧，初次再结晶

大量系统的研究工作是关于冶金参量的变化。对钢，特别是可成形钢、铝合金的变形及退火织构形成的影响。因为这两种合金系列在工业上十分重要。本节主要针对铝合金（铜合金也有很少涉及），而钢已在第7卷论述。第7卷第6章的第6.4—6.7节和第7章第7.3—7.5都包括诸如，轧制温度、轧制量、退火温度、连续退火；碳、磷、氮、铝含量等的影响；钢中的微量元素也影响成形性能和织构。有关退火织构形成机制的新论点在本卷第9章讨论，尤其是第9.9节和第7卷第6章的第6.4.2节都有涉及。取向成核及与取向相关的长大速率在测定最终退火织构时扮有重要角色（尤其对于钢）。在由本领域公认的先驱之一Hutchinson在1989的研究中指出"织构的发展可以综合考虑潜在的形核率与它们各自长大速率的竞争而作出解释"。

工业用的铝合金可分为非硬化型和硬化型或高强型（参考第8卷第3章"分类"）。其织构特点迥然不同。Hutchinson和Ekström（1990）对非硬化型合金织构及Bowen（1990）对硬化型合金织构都作了出色的论述。几年前的一部重要会议论文集也对有色金属及合金的织构进行了论述，而论文集的大部分（Merchant和Morris，1985）是论述关于铝合金的织构及其控制的。

·p.466·

非硬化型合金，如Al-Mg和Al-Mg-Mn-Fe-Si系列。广泛用于深冲工艺，其$r$-因子及制耳行为是至关重要的。对有关制耳的适当描述及从已知织构预测制耳已作了大量努力及尝试，并且这种预测现在看来在一定精确度范围内是切实可行的（Rodrigues和Bate，1985）。这种合金的轧制织构借助于取向分布函数（ODF）可以描述。图10-23是指纯铝织构的ODF。织构"管"由右边稍低的Goss织构，经黄铜织构通过中心的"S"形织构到达铜织构（我们已在图10-4、图10-9和图10-10中了解了黄铜和铜织构）。运用极图可以将多种不同类型织构的多少进行精确比较，也能精确估价织构的强弱程度。例如，在给定应变下起始晶粒细小的轧制织构较粗大晶粒的织构尖锐。因为粗大晶粒应变显示更大程度的不均匀性。

非硬化铝合金的退火织构复杂，况且一般包含一些残余形变织构（本身就复杂）和一些Goss织构及立方织构。Hutchinson和Ekström是指一般的不同退火织构类型，正如通常所谈，归于取向形核和长大。

一个关键的值得重视的参量就是第二相粒子的作用；其浓度与尺寸分布影响织构（Hutchinson和Ekström，1990）。一般情况下，除非第二相粒子非常细小，否则它们将被包围在"混乱"区中，这种混乱区有利于在该微观组织结构中保留混乱的形变织构。

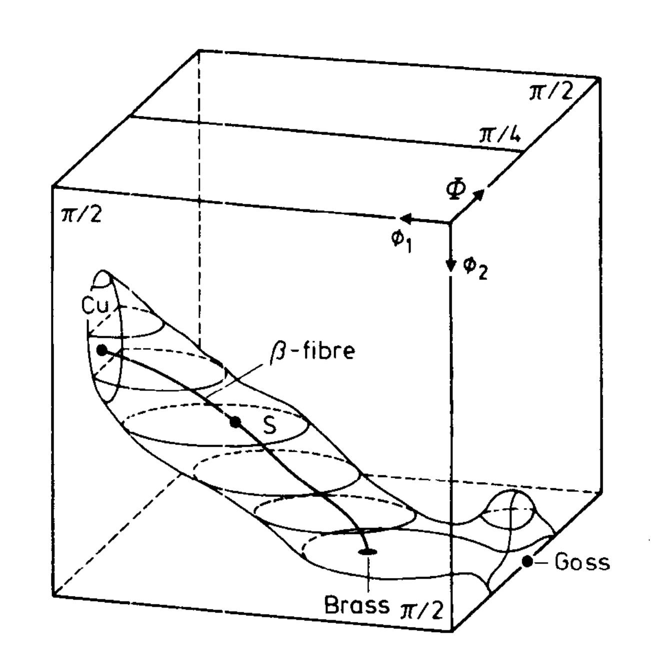



图 10-23　经强烈冷轧铝织构的 ODF，具有典型的“管”特征（摘自 Hutchinson 和 Ekström，1990）

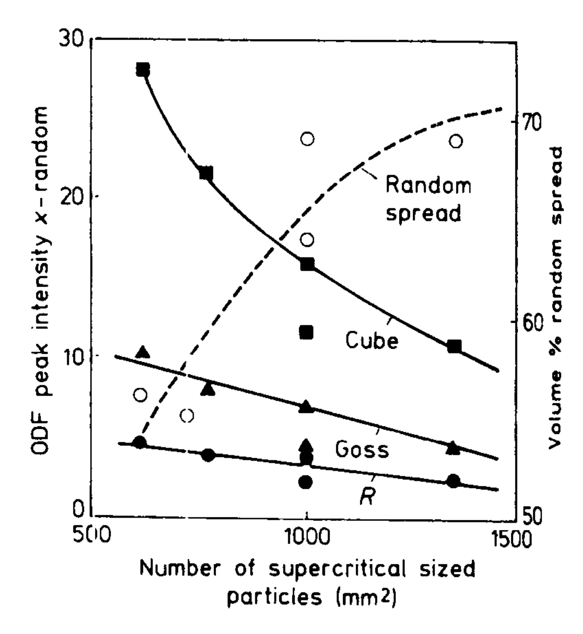



图 10-24　经热轧和退火的 3004 板材中，各种织构组分随粗大第二相粒子（直径大于 3μm）的数量增加的变化（摘自 Hutchinson 和 Ekström，1990）

由图 10-24 可以知道；对于不同预处理状态的 3004（Al-Mg-Mn-Fe-Si）合金，随着粗大的第二相粒子浓度的增加，三种织构类型每种都逐渐弱化，混乱分布的织构产生强化，为了保证这种合金最终状态的制耳最小，必须在热轧过程中形成强立方织构；随后冷轧时，与立方织构有关的 0/90°制耳倾向逐渐产生一种 45°倾向，主要是由于形变诱发的织构再取向，并且当两种取向适当地相互制约时，制耳几乎消失，为确保立方织构在热轧阶段能够形成，第二相粒子一定要严格控制。能够消除制耳的这种工艺能够从示意图 10-25 中确定。表明了在冷轧之前（随后进行最终退火）进行正确的预处理，制耳能够消除。这张图适合于各种合金。

·p.467·

我们注意到退火过程中立方织构的产生：正如我们所看到的，实际与纯理论都非常重要。除了制耳控制工艺的重要性外，有时也希望最终是以立方织构的形成而结束，正如在用于生产浓缩箔层的纯铝中那样（见 10.3.6 节）。Rodrigues 等（1985）观察到立方织构对铝带材和箔层技术性能的影响，不管是所希望的还是不愿看到的。Hutchinson 和 Ekström（1990）共同完成了一部巨大的有时令人感到费解的文献，给出了如下的观点：（100）［001］的立方织构以细微过渡带隔离大块主要变形织构类型的形式小范围地出现在形变织构中（如图 10-23 所示）。这种在轧制织构中出现的极小体积份额的立方织构由 TEM 证实不能充分反映在 ODF 中。这种织构类型在退火过程中有相当大的长大速率，如果作为再结晶形核质点的过渡带不光滑和连续，其增长就明显被抑制。当第二相粒子很多且使过渡带破碎时出现“混乱”区，而且在随后的退火时立方织构受到抑制。这就是高纯铝为什么能获得最佳 100%立方织构的原因。Kitagawa（1989）研究了用传统层锤方法制造的铝材的织构形成，这种方法长期用来制造金箔（其中箔和纸交替层铺而后锤打），得到了并不期望的结果，刚开始的铺层中起始轧制织构变成与表面几乎完美的（100）面平行排列的织构。

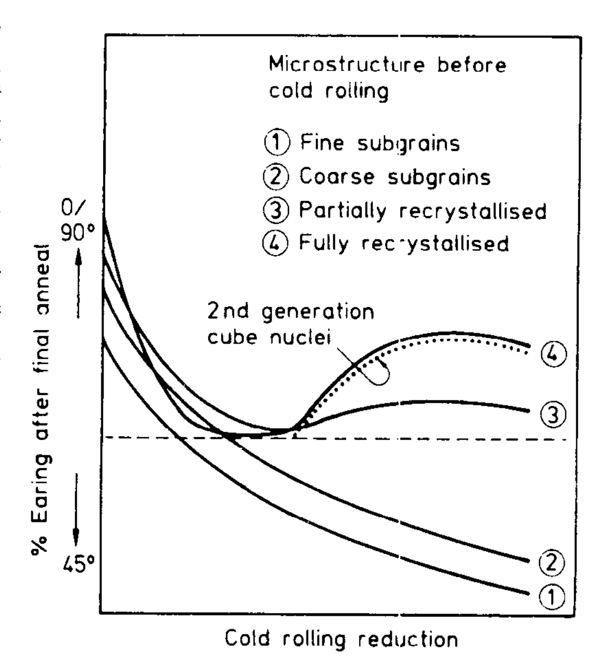



图 10-25 原始显微组织结构和冷轧量对制耳行为的影响，经终退火后测量得到（摘自 Hutchinson 和 Ekström，1990）

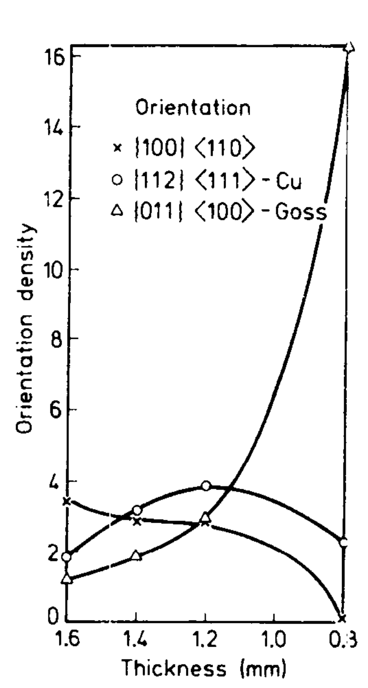



图 10-26 1.6mm 厚度的再结晶 8090Al-Li 合金其表面到中心轴线的距离与主织构强度变化的函数关系（摘自 Bowen，1990）

影响织构的最复杂变量是铝合金中铁的含量，与所含的硅相互作用（因为 AlFeSi 及形如 $Al_3Fe$ 相的形成）。这篇文献有许多相互矛盾的地方。Hutchinson 和 Ekström 证实，根据 Fe 含量及 Fe/Si 比，对热轧冷轧及退火时织构形成有五方面显著的影响。这个问题太复杂，不可能准确叙述，读者可参考他们的述评。

·p.468·

Bowen（1990）在研究高强合金的织构时，从几个方面运用 ODF 详细予以解释。图 10-26 就是一例，多种织构组元轧制及再结晶 8090Al-Li 合金板材的厚度变化导致织构组成发生变化。我们在第 10.2.3 节中提到的织构程度参数 $J$ 在此也能得到很好的应用。图 10-27 示出了不同

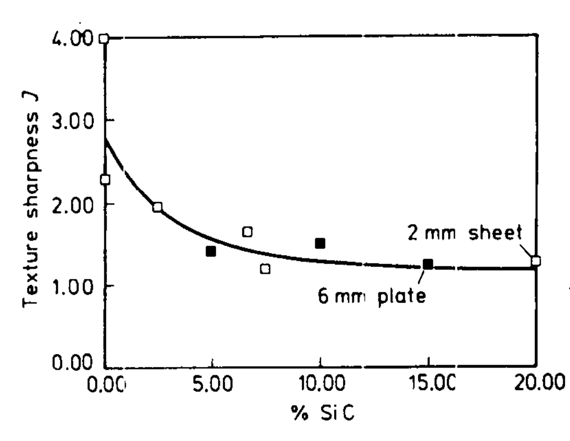


图 10-27 各种碳化硅增强 8090Al-Li 合金复合材料轧制后织构的实验测定结果，随碳化硅体积分数的增大其织构锐度参数值 $J$ 减小

体积分数，直径大于 1mm 的 SiC 颗粒增强，并经不同轧制量轧制的 SiCp/8090 复合材料中织构的锐度参数。由上可知，相对大的分散颗粒的存在导致弱化织构并形成的“混乱”区。从图 10-27 可以清楚地看到这一点。尤其是对于起始体积分数为 2%的碳化硅颗粒增强的复合材料。运用 ODF 也可以获取这类信息。

由 Bowen 所描述的 ODF 的另一种应用就是预测在轧制面上相对于轧制方向与屈服应力之间的关系，且直接可以从 ODF 系数计算出来。更进一步的应用是有关铝合金的超塑成形。这是一种非常重要的工业化过程（见第 6 卷第 9 章）：研究表明，因为单向轧制的结果，起始材料拉长晶粒，在超塑成形的前期，位错滑移是主要机制，导致织构发生突变。随后，当真实扩散流变到来时（超塑），晶粒变为等轴状，并且织构不再发生变化。针对这种研究，$J$ 参数是实验结果的有用方式。

人们对铝感兴趣之前，对轧制退火铜及铜合金中的立方织构进行深入细致的研究。其形成机制长期以来一直是个金属学上的疑点（例如，见 Barrett 和 Massalski，1966，第 570—572 页）。Ridha 和 Hutchinson（1981）首先详细研究了轧制组织中作为形核位置的薄过渡带的作用，借助位错几何关系，解释了为什么这些形核位置能够迅速恢复到其成为再结晶核的位置。成分、起始晶粒尺寸、轧制温度发生不利改变时，将会导致抑制与立方织构密切相关的过渡带形成的粗大剪切带的产生。这种长期争论的问题现在似乎可以得到满意的解答。

·p.469·

对于专门用于承载的支撑件的大量合金织构控制已被证明非常重要。一个有趣的实例就是用于电话下户线的铜基弹簧材料的处理。Chin 等在 1969 年指出许多弹簧合金，包括磷铜、镍银和用锡变质处理的铜镍合金，通过高达 97%轧下量轧制，经 150—350℃低温退火的特殊处理都有得到改善，轧制产生尖锐的（110）[112] 织构并导致特别高的屈服强度；退火可能是为了保持尖锐织构（没有报道）。并且在轧制提高强度的基础上进一步提高屈服强度。后者的影响若存在的话，可归于与强退火织构有关的强烈塑性各向异性。

### 10.4.2 晶粒长大和二次再结晶

本节主要讨论继初次再结晶完成后的微观组织变化。正常晶粒长大（见第 9 章第 9.6 节）包括由于晶界能降低作为驱动力的平均晶粒尺寸逐步增大。在此过程中，晶粒尺寸分布范围窄；二次再结晶也称为非正常或超常晶粒长大，在长大过程中，某些晶粒长得特别大而其它晶粒尺寸几乎不发生变化，并且渐渐被粗大晶粒所吞并。

直至最近，由于晶粒长大过程而引起的退火织构的任何可能的变化仍被严重忽视，尽管实验已证明，在低合金铁中，Goss（110）[001] 织构在正常晶粒长大过程中逐步锐

化。这已由 Lücke 及其合作者（Brickenkamp 和 lücke，1981；Abbruzzese 和 Lücke，1981）所证实。Lücke 利用极图首先指出，在 α-黄铜中，体积随晶粒长大过程，一种主要织构组元消失而由另一种截然不同的织构所代替。Abbruzzese 和 Lücke 随后建立了存在织构前提下的晶粒长大的理论，这种理论考虑了晶界能和可动性对取向差的依赖关系，并能够预测织构的变化及晶粒长大动力学的不连续性，在此过程的早期阶段 $D^2 - D_0^2 = Kt^n$（其中 $D$，$D_0$ 分别为 $t$ 时该及起始晶粒直径的大小）关系式中的指数 $n$ 骤然降低。这些都已被实验所证实，这种理论处理由 Abbruzzese 等（1988）进一步完善，并且与经大轧制量轧制和退火的 Al-1%-Mn 合金晶粒长大观察结果作了比较。再者，对织构各组元所占比例的变化及在晶粒长大前期晶粒长大动力学的变化观测的结果与模型吻合得很好，在研究的后一部分，作者成功测定了不同织构组元的部分晶粒尺寸的分布，并与理论也作了比较。

·p.470·

最近研究表明，一般来说，再结晶和晶粒长大由析出相的分散程度控制的合金倾向于保持变形织构，这与没有析出相存在的合金情况不同。这条一般性结论经受了进一步的研究所证实（McQueen 和 Mecking，1987）。

微观织构技术也由 Randle 和 Brown（1988 和 1989）已应用于这类问题，他们发现在晶粒长大过程中，能量特别低的晶界所占比例数稳定增长。在一系列相关试验中，他们研究了经轻微预变形的不锈钢试样在初次再结晶完成之后晶粒长大之前发生轻微应变，一直延续到晶粒长大之前，能量特别低的晶界（CSL）所占比例特别高（自由表面显著），并导致二次再结晶。按照该作者的看法，不易弄懂的二次再结晶的适当理解正来自此类研究中。

Cahn（1983）和 Detert（1978）讨论了二次再结晶，实际上，正常晶粒长大的破坏及构成二次再结晶次晶粒团的有选择长大要求正常晶粒长大受到抑制，这可以通过分散粒子的分布，阻止绝大多数晶粒长大到同厚度的薄膜的作用，或者出现聚集并钉扎某些晶界但并不包含其它晶界（这是指特殊晶界非常重要的）杂质，或合适的化合物织构的形成，这种情况下，某一织构组元牺牲其它织构而长大。Randle 和 Brown（1988 和 1989）也已指出在晶粒长大开始前小应变能诱发二次再结晶。

迄今为止，二次再结晶最重要的应用就是在 Fe-Si 板材的粗化晶粒的形成，尺寸达几毫米，形成 Goss（110）［001］织构，用于变压器的铁芯（参考第 10.3.5 节）。这种工艺技术几年前已由 Luborsky 等（1983）精确描述过。在日本和美国许多不同的公司对这一工艺有着稍微不同的改进。然而，所有的改进都特别麻烦，全都是依靠弥散相作为晶粒长大抑制剂，主要是 MnS，MnSe（+Sb）和 AlN。在工艺的最后阶段，抑制剂将被使用作为铁芯绝缘层的玻璃表面膜熔解除去。自从 1983 年综述以来技术一直在得到改进，如 Inokuti 等（1985）指出 Mo 和 S，P，Se，Sb 一起以表面涂覆的形式退火后在近表面区形成大量细小沉淀析出相，局部区域取向的初始晶粒在次表面发展形成 Goss 织构。如 10-11 彩图所示。在变压器铁芯制造过程中表面涂覆的作用比上述的更为复杂。除了作为溶剂或沉淀相的来源外，或两者都是。这些涂覆物组分沿原始晶界扩散，所以影响织构的发展（Gangli 和 Lücke，1988）。

·p.471·

Shimizu 等（1990）提出了将一种微观织构化方法应用于 Fe-3mass%Si 合金中借助二次再结晶而形成 Goss 织构的过程。他们从实测 ODF 着手，运用统计方法，计算了不同种类最近邻取向差的可能性，而实际上并没有测定单个晶粒的取向。他们假设，给定取向与高移动性 CSL 晶界期望频率的积与所有近邻的最低能晶界期望的高移动相并期望所有近邻都具有这种取向。在此基础上，给出 Goss 织构产生的机理。

最近（如在第 10.3.5 节中解释的），人们制备了定向 Fe-6mass%Si 合金板，并采用快速凝固技术去诱导韧性。有时对板材进行轧制，有时采用退火的方法改变凝固材料中的织构（有好几篇有关多种金属液态离心带中纤维织构的报道）。Cunha 和 Johnson（1990）发现尽管在任何阶段未进行机械加工，晶粒的异常长大仍发生，在粗晶中重要的织构类型是（100）[0*kl*]。实际上是由铸态组织构成。

定向再结晶的工艺方法经常用于制造航空发动机及汽轮机叶片的超合金的生产。研究对象慢慢经过陡的温度梯度和窄的加热区结果导致有利抗蠕变的拉长的细晶粒生成。最近，研究了利用氧化物弥散强化（ODS）并经过热挤压的 MA6000 合金（再结晶发生在挤压过程中）。在区域退火过程中，定向再结晶时间非常长，甚至出现大到 1mm 的晶粒，并有［100］强织构形成（Marsh 和 Martin，1991）。像这种纤维织构在定向再结晶过程中形成是正常的。

### 10.4.3 三次再结晶

表面控制二次再结晶或三次再结晶在 1995 年由 Detert 及 Walter 和 Dunn 各自发现。当一片薄（≤0.1mm 厚）冷轧 Fe-3mass%Si 合金在 1000—1200℃高温下发生再结晶时，有时形成粗晶（二次晶）即立方织构（与正常 Goss 织构相反）。如果退火气氛中含有氧，那么这种情况将发生。当这种立方织构形成后，如果继续退火，但气氛变得非常干、纯氢或真空，立方织构消失并被 Goss 织构取代。这种变化前后可以重复进行。因为表面能的各向异性，这种情况注定要发生；当条带干净时，（110）晶面比（100）面具有更低的表面能，而在吸附氧存在的情况下，相反的情况是真实的。这种各向异性对非常薄的带才有效，换句话说因为晶界能掩盖表面效应。Dunn 和 Walter（1966）及 Cahn（1983，第 1662—1665 页）对此作了详细描述。

·p.472·

这种工艺过程从来未应用于变压器铁芯立方织构的形成中，可能是由于临界厚度太小而对制造铁芯不方便，必须的非常有效的工艺过程控制也使该技术超出经济承受能力。

早期，McLean 和 Mykura（1965）在 1500℃退火的高纯铂金中发现与三元晶粒十分类似的过程。晶粒沿（111）晶面平行于表面长大。Dunn 和 Walter（1966）分析了这些实验，尤其较详尽地分析了偏离理想取向的程度。

### 10.4.4 相变织构

相变往往会使新相与母相之间成一定的位向关系。要么以马氏体相变形式，要么从基体析出外延片状魏氏体沉淀相的形式，或者其它的相变形式。这意味着母相织构化多晶体应该生成织构化多晶体的新相。然而，一般情况下新相织构应不同于母相织构，或

比母相织构尖锐程度低，这是因为新相的多种位向关系仅来源于单一母相。有代表性的是立方晶体经马氏体转变后将产生 24 种晶体学变体相当的新相。

在金属系中，这种母相与新相的组织关系被广泛地进行了研究，早在 1976 年，Davies 研究了 α-β 黄铜的转变。加热到 870℃高温下（保持单相 β），为了产生织构，在单相状态下淬火，可作出 ODF，然后在中间温度热处理通过扩散相变而生成 α/β 双相组织。随后的织构测定表明由 β 相生成的 α 相之间符合典型的 Kurdyumov-Sachs 位向关系。

对经过马氏体相变［γ（f.c.c）—α（b.c.c）］的 Fe-30mass%Ni 合金进行了更加广泛的研究。但是像黄铜那样，在其进一步经液氮冷却转变成 α 相之前，可以通过淬火而保持亚稳态的 γ 相。用这种方法，既可能测定 γ 相织构也可能测定 α 相织构。换句话说，材料在定温下轧制，然后加热并淬火至高温亚稳相。图 10-28 示出了两种织构间密切的位向关系。这些研究也引起了人们对经过 α-γ 转变的工业用钢热处理中“织构记忆”现象的注意（见第 7 卷，第 6 章的 6.4.4 节）。

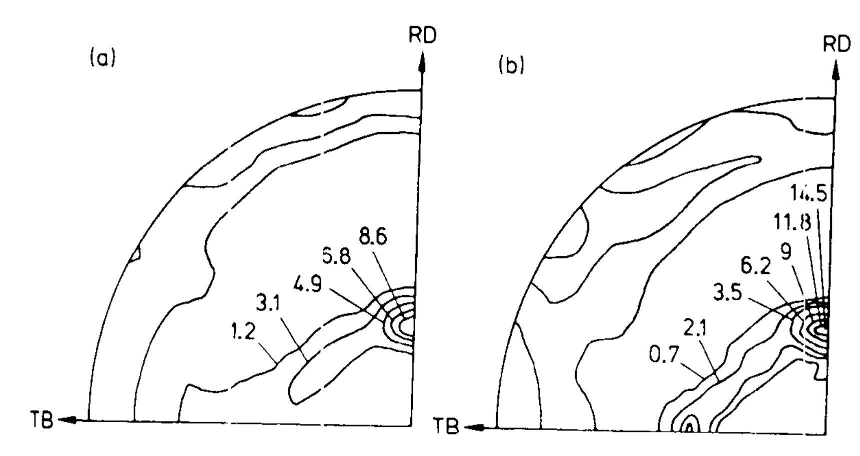



图 10-28 （a）67%轧下量的 Fe-30mass% Ni 板（质量分数）中体心立方（α）的（110）$_{\alpha}$ 极图；（b）相同材料加热至 500℃发生 γ（面心立方）转变并淬火至室温测定的（111）$_{\gamma}$ 极图（Esling 和 Bechler-Ferry，1982）

经受 α→γ→α 循环的铁单晶的研究表明，织构和晶界特征分布在 α 和 γ 相在 Kurdyumov-Sachs 位向关系的基础上可以作出解释（Harase 等，1990）。

已经提出了预测经该种相变生成的新相织构的完善理论，依赖于可能相变种类对于像 ODF 表达那样的起始织构的应用。当 Wagner 等（1981）和 Humbert（1988）做这方面工作时，在所有马氏体变体都可能出现的理论前提下，计算的新相织构与观察到的新相织构是不吻合的。但如果在可能的所有马氏体变体中，只有极少一部分稳定利于生成，那么就有可能获得一致。这是合情合理的，因为马氏体相变伴随由于母相点阵发生的畸变而导致局部应力区的产生。这些应力区反过来抑制一些变体的生成（见第 5 卷第 6 章的 6.3.6 节）。（很久以前已证明，马氏体相变过程中施加外部应力减少马氏体变体生成的种类，有时甚至只发生一种变体的转变（Kochendörfer 和 Müller，1955。α-γ 逆转变研究表明 Liu 等，1988），在稍高于转变温度的奥氏体化温度下，原始冷轧冷 γ 织构恢复，即证明织构是可逆的，但其不适用于奥氏体化温度较高的情况。

·p.473·

最近对 Ni-Co 合金中织构记忆的研究表明（Chapellier 等，1990），在这类合金中没

有变体可供选择。

经880℃变形的钛合金中的热轧织构（面心立方织构），冷却至定温发生马氏体转变形成立方织构，同时表明在有变体可供选择的前提下，由已知的马氏体关系可预测织构（Inagaki，1990）。

类似的织构“记忆”在氧化和还原反应中皆可观察到。一般情况下，生成相与母相有一种或多种确定的位向关系的化学反应称为拓扑化学反应（topochemical reaction）；这些已由Thomas（1974）作出概述。金属表面氧化层的外延生长是个大课题，这里难以详尽阐述。最著名的实验之一是由Gwathmey所做的氧化球形铜晶体并检测氧化过程的取向相关性。Gwathmey和Lawless（1960）发表了其研究工作，后面的工作由Bardollé（1975）完成。只有一项工作是关于金属氧化物还原的织构本质的就是Revcolevschi和Dhalenne（1985）所做的工作。他们制备了由NiO和$ZrO_2$组成的片状共晶体，加热处理使NiO发生还原反应，而保持$ZrO_2$不受影响，两种氧化起初彼此呈一定的位向关系，以致于共晶实际上是一个交错单晶体。结果发现还原反应生成的金属镍与生成的NiO保持平行的位向关系。其中$ZrO_2$是充当模板还是仅仅作为惰性隔离体还不清楚。直到现在，这些研究针对单晶体而不是多晶体。所以，狭义上讲，织构没有被测定到。然而，仍对发生拓扑化学还原反应的多晶体赤铁矿的织构进行了一系列的研究，由$Fe_2O_3$变成磁体$Fe_3O_4$，直至完全还原全部金属态这一过程。其中又可以发现清晰的织构记忆。具体读者可参考由Humbert（1988）所著最新文献“相变的遗传织构”。

·p.474·

### 10.4.5 金属间化合物中的织构

目前，世界范围内都竭力使金属间化合物变成有用的高温材料（见第8卷第9章）。这些材料面临主要的问题就是处于室温和甚至任何温度下的脆性。研究最广泛的金属间化合物是铝化物，特别是$Ni_3Al$，NiAl，FeAl，$Fe_3Al$，$Ti_3Al$，TiAl，$TiAl_3$，$Ti_2AlNb$，$Ti_2NiAl$。这些都是以单相和复相形式进行研究。长期以来人们知道诸如镁、锆及锆合金等类似有限韧性的金属和合金的成形性能受到织构的强烈影响并且强度亦是如此（参考10.3.1节和10.3.3节）。很奇怪，直到如今，几乎没有有关金属间化合物织构及其对塑性特征影响的研究。毫无疑问，一个原因就是许多材料只有确切的有限的变形能力，甚至在热加工时，都没有足够的韧性允许织构发展。近期内所做的相关研究真是太少了。

Khadkikar等（1990）测定了经热挤压成形的NiAl（B2结构），FeAl（B2），及$Ni_3Al$（$L1_2$）的织构。$Ni_3Al$，FeAl由粉末挤压成形后其中生成[111]弱纤维织构，但是FeAl经铸态挤压成形后形成[110]织构。$Ni_3Al$显示几乎混乱的取向（这是极不寻常的特征），也有迹象表明，挤压织构实际上是退火织构，所以不能用高温滑移结晶学加以解释。

Inoui和Inakazu（1991）测定了两相合金$\gamma'$（$Ni_3Al$）$+\gamma$（有序）的再结晶的织构。

在Ti-Al合金中具有立方结构的$\alpha_2$相$Ti_3Al$近10年内得到广泛的研究，特别是对添加Ni后的三元合金进行研究（Christodoulou，1990）。最近Hon等（1991）研究了织构对含Nb的$\alpha_2$合金塑性变形的影响。合金经热轧和退火，形成了（0001）基面的尖锐织构。任何温度下厚度方向的变形量比宽度方向的变形量要小的多。即$r_m$因子被提高。

屈服应力有些下降但韧性与含铌或不含铌的没有织构存在的 $\alpha_2$ 合金相比有很大的提高。这在已发表文献中似乎是第一个报道的。

·p.475·

四方结构的 γ（$L1_0$）相 TiAl，主要是通过孪生变形（Christodoulou，1990）。由诸如锆、镁六方结构金属的研究结果可知，织构强烈影响单向塑性变形的孪生变形能力。从着手对热压缩 TiAl 织构的研究开始观察到双重［202］+［220］纤维织构，这种织构的形成被认为是动态再结晶的结果。在最后的微观织构中观察到孪晶，但究竟是形变还是退火孪晶还不清楚。这类合金经多种热变形后其织构很值得详细研究。Hartig 等（1992）详细研究了塑性各向异性，滑移机制及热轧织构的关系。

### 10.4.6 磁场和应力退火

永磁合金通常经处理以获得最大宏观磁性各向异性，这样，优化作为永磁材料的磁性能。AlNiCo 合金系列一直都是如此处理的（尽管是 AlNiCo，但仍含有 Cu，Ti，Fe）。这些合金通过调幅分解分离成两相，并且通常沿 3 个〈100〉方向拉长。在磁场中退火，至少处于其中一相的居里温度之下，将按最接近于磁场方向沿［100］方向择优长大。这种排列在磁场退火之前运用定向凝固技术而被强化。类似的技术用于更先进的 Fe-Cr-Co 合金系列，也依赖于 Fe-Cr 溶解度间隙内发生的调幅分解。Luborsky 等（1983，第 1689—1691 页）列出了这些结果。

大家都知道最强永磁材料 Nd-Fe-B 也依赖于成品中单个晶粒的排列，确保单个晶粒在多晶体产品中的极好结合性能。Buschow（1986）对这种方法作了权威的分析。排列晶粒的一种方法就是从粉末开始，将其置于磁场中，充分压制后使之排成队列而后烧结，另一种方法是借助于熔体溅射和碎化成片进行无模压实（没有使用模具的热压形式），使粒子在正确的取向上机械排列（图 10-29），这种影响似乎纯粹是机械的并且与粒子碎片形状紧密相连（详细阅读 Buschow 的述评）。Dulis（1990）的研究报告指出雾化合金粉末（大致球形）通过使用热挤压方法，可获得类似的结果。

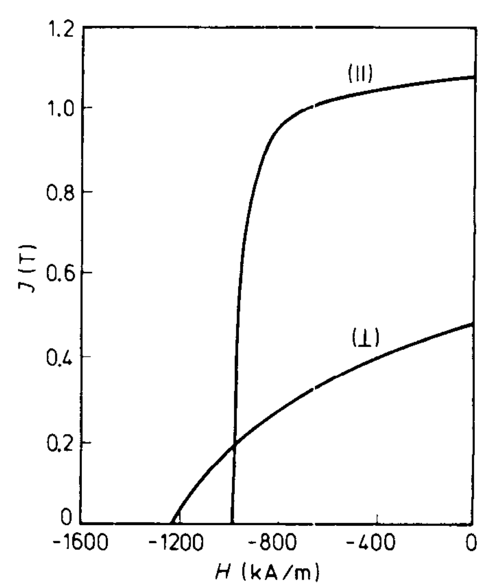



图 10-29 墩粗 $Nd_{0.13}(Fe_{0.95}B_{0.05})_{0}$ 的室温退磁曲线，‖ 表示与墩粗方向平行；⊥ 表示与墩粗方向垂直（Lee 等，1985，由 Buschow 复制，1986）

·p.476·

磁场退火最近用于高温超导体，尽管并不属于铁磁或亚铁磁物质。（de Rango 等，1991）。这里利用的各向异性仅仅是顺磁性的，所以非常弱。在外加磁场下，与顺磁性各向异性的交互作用有关的各向异性能必须充分大，在退火温度下，掩盖了 $kT$ 的作用。目的是让多晶体 $YBa_2Cu_3O_7$ 晶体排列。刚开始有点偏离理想配比成分，陶瓷加热到 1050℃时，该温度下部分材料熔化。混合物在 5T 的磁场中以每小时 20℃的速率冷却，直到发生包晶反应获得所需的相组织。X 射线分析表明，最终晶粒的 $c$ 轴强烈顺着磁场方向排列。

这项工作的目的可能是（并未表明）利用织构使临界电流增大。因为 $YBa_2Cu_3O_7$ 超导参数关于晶轴呈现异常的各向异性。作者指出，这项技术证明能够广泛地用于顺磁材料。

Atzmony 等（1987）用电镀沉积的方法制备 Ni/Cu 二元金属层材，发现根据沉积参量形成不同种类的强纤维织构，在镍内层上发现了真正的磁滞效应。磁滞效应的大小强烈依赖于织构。这种在镍中发现的其效应机制至今仍不清楚。Chiba 等（1986）报道了在电镀时施加外磁场能够改变生成物的织构。对多层金属中织构产生一般性影响的研究至今刚刚起步。

## 10.5 展　望

宏观织构的测定和控制是一门成熟的学科，能够从 50—60 年代的参考文献中得到说明。其历经取向分布函数的发明与应用及现代化的衍射仪和计算机这样一种复兴时期。宏观织构与成形性能的控制密切相关，而与强度的各向异性相关的程度则较少。微观织构或介观织构的概念是最近期的产物，研究者正在探索该种织构应如何定义、测定统计及解释。在织构与性能的关系的适当的研究内容，及基于实际的织构控制方面未来所取得的进展可能会对微观织构有着更好的理解。这可能是未来一段时间内织构研究最热门的领域。

## 10.6 致　射

我非常感谢 Alan Cottrell 爵士对本章的审阅。

## 10.7 参考文献

Abbruzzese, G., Lücke, K. (1986), *Acta Metall*. 34, 905.

Abbruzzese, G., Lücke, K., Eichelkraut, H. (988), in: *ICOTOM-Eighth International Conference on Textures of Materials*: Kallend, J. S., Gottstein, G. (Eds.), Warrendale: The Metallurgical Society. pp. 693—704.

Adams, B. L., Morris, P. R., Wang, T. T., Willden, K. S., Wright, S. I. (1987), *Acta Metall*. 35, 2935.

Arai, K. I., Ohmori, K. (1986), *Metall. Trans. A* 17A, 1295.

Atkinson, M., McLean, I. M. (1965), *Sheet Metal Ind*. 42, 290.

Atzmony, U., Swartzendruber, L. J., Bennett, L. H., Dariel, M. P., Lashmore, D., Rubinstein, M., Lubitz, P. (1987), *J. Magn. Magn. Mater*. 69, 237.

Babel, A. W., Eitman. D. A., McIver, R. W. (1967), *Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs*. 89, 13.

Babu, S., Bhadeshia, H. K. D. H., Svensson, L. E. (1991), *J. Mat. Sci. Lett*. 10, 142.

Bardolle, J. (1975), in: *Interfaces et Surfaces en. Metallurgie*: Martin, G. et al. (Eds.), Acdermannsdorf: Trans Tech. p. 483.

Barrett, C. S., Massalski, T. B. (1966), *Structure of Metals*, 3rd Edition. New York: McGraw-Hill.

Beck, P. A., Hu, H. (1952), *Trans. AIME* 194, 83.

Behnke, H., Hauk, V. (1991), *Z. Metallkde*. 82, 151.

Bellier, S. P., Doherty, R. D. (1977), *Acta Metall*. 25, 521.

Berger, A., Wilbrandt, P. -J., Ernst, F., Klement, U., Haasen, P. (1988), *Prog. Mater. Sci*. 32. 1.

Bishop, J. W. F., Hill, R. (1951). *Phil. Mag*. 42, 414, 1298.

Bleck, W., Lotter, U., Strassburger, C. (1988), in: *Directional Properties of Materials*: Bunge, H. -J. (Ed.), Oberursel: DGM Informationsgesellschaft Verlag. pp. 103—114.

Bowen, A. W (1978), *Acta Metall.* 26, 1423.

Bowen, A. W (1990), *Mater. Sci. Tech.* 6, 1058.

Brakman, C. M. (1988), in: *Theoretical Methods of Texture Analysis*: Bunge, H. -J. (Ed.), Oberursel: DGM Informationsgesellschaft Verlag. pp. 377—390.

Brickenkamp, W., Lücke, K. (1981), in: *ICOTOM-6-Sixth International Conference on Textures of Materials*: Nagashima, S. (Ed.), Tokyo: The Iron and Steel Institute of Japan. pp. 570—580.

Bunge, H. -J. (1982a) in: *Quantitative Texture Analysis*: Bunge. H. -J., Esling, C. (Eds.). Oberursel: Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, pp. 85—128.

Bunge, H. -J., (1982b), *Texture Analysis in Materials Science-Mathematical Methods*. London: Butter-worths, pp. 88—90.

Bunge, H. -J. (1982c), see Bunge (1982b). pp. 229—230.

Bunge, H. -J. (1982d), see Bunge (1982b). pp. 47—116.

Bunge, H. -J. (1985), in: *Textures in Non-Ferrous Metals and Alloys*: Merchant, H. D., Morris, J. G. (Eds.), Warrendale: The Metallurgical Society. pp. 145—17 .

Bunge, H, -J., (1987a), *Int. Mater. Rev.* 32, 265.

Bunge, H. -J. (Ed.) (1987b), *Theoretical Methods of Texture Analysis*. Oberursel: DGM Informationsgesellschaft Verlag.

Bunge, H. -J. Tobisch, J. (1968), *Z. Metallkde.* 59, 471.

Bunge, H. -J., Tobisch, J. (1972), *J. Appl Cryst.* 5, 27.

Burns, R. S., Heyer, R. (1958), *Sheet Metal Ind.* 35, 261.

Buschow, K. H. J. (1986), *Materials Science Reports* 1, 1.

Cahn, R. W. (1951), *J. Sci. Instr.* 30, 201

Cahn, R. W. (1978), *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A 288, 159.

Cahn, R. W. (1983), in: *Physical Metallurgy*: Cahn, R. W. (Ed.), Amsterdam: North-Holland. pp. 1630—1636, 1658—1662.

Chapellier, P., Ray, R. K., Jonas, J. J. (1990), *Acta Metall.* 38, 1475.

Chiba, A., Kitamura, K., Ogawa, T. (1986), *Surf. Coat. Techn.* 27, 83.

Chin, G. Y. (1969), in: *Textures in Research and Practice*: Grewen, J., Wassermann, G. (Eds.), Berlin: Springer, pp. 51—80.

Chin, G. Y., Hart, R. R., Wonsiewicz, B. C. (1969), *Lecture* Presented to the *Fall Meeting of the Metallurgical Society of AIME*, unpublished.

Chirkin, A. V., Al-Nakow, A. S., Sherif, S. M. (1991), *J. Nucl. Mater.* 178, 27.

Chojnowski, E. A., Cahn, R. W. (1973), in: *Metallurgical Effects at High Strain Rates*: Rohde, R. W., Butcher, B. M., Holland, J. R., Karnes, C. H. (Eds.), New York: Plenum Press, pp. 631—644.

Christodoulou, L. (1990), in: *Supplementary Volume 2 of the Encyclopedia of Materials Science and Engineering*: Cahn, R. W. (Ed.), Oxford: Pergamon Press, pp. 1346—1354.

Cunha, M. A., Johnson, G. W. (1990), *J. Mater. Sci.* 25, 2481.

Das, S. K., DeCristofaro, N. J., Davis, L. A. (1985), in: *Rapidly Quenched Metals* (*Proc. 5th Int. Conf.*): Steeb, S., Warlimont, H, (Eds.), Amsterdam: North-Holland. pp. 1162—1164.

Davies, G. J., Kallend, J. S., Morris, P. P. (1976), *Acta Metall*, 24, 159.

Detert, K. (1959), *Acta metall.* 7, 589.

Detert, K. (1978), in: *Recrystallization of Metallic Materials*: Haessner, F. (Ed.), Stuttgart: Dr. Riederer Verlag. pp. 97—109.

Dillamore, I. L., Roberts, W. T. (1965), *Metall. Rev.* 10, 271.

Dillamore, I. L., Stoloff, N. S. (1969), in: *Textures in Research and Practice*: Grewen, J., Wassermann, G. (Eds.), Berlin: Springer. pp. 110—119.

Dillamore, I. L., Smith, C. J. E., Watson T. W. (1967), *Met. Sci. J.* 1, 49.

Dingley, D. J. (1984), *Scanning Electron Microscopy* 2, 569.

Dimos, D., Chaudhari, P., Mannhart, J. (1990). *Phys. Rev. B* 41, 4038.

Doherty, R. D., Cahn, R. W. (1972), *J. Less-Common Met.* 28, 279.

Doherty, R. D., Gottstein, G., Hirsch, H., Hutchinson, W. B., Lücke, K., Nes, E., Wibrandt, P. J. (1988), in: *ICOTOM-Eighth International Conference on Textures of Materials*: Kallend, J. S., Gottstein, G. (Eds.), Warrendale, PA: The Metallurgical Society. pp. 563—572.

Dölle, H., Cohen, J. B. (1980), *Metall. Trans. A* 11A, 831.

Don, J., Majumdar, S. (1986), *Acta Metall.* 34, 961.

Dons, A. L., Nes, E. (1986), *Mater. Sci. and Tech* 2, 8.

Duggan, B. J., Lee, W. B. (1988), in: *ICOTOM-Eighth International Conference on Textures of Materials*: Kallend, J. S., Gottstein, G. (Eds.), Warrendale: The Metallurgical Society, pp. 625—630.

Dulis, E. J. (1990), *Materials and Processing Report* 517, 7.

Dunn, C. G., Walter, J. L. (1966), in: *Recrystallization. Grain Growth and Textures*: Margolin, H. (Ed.), Metals Park: American Soceity for Metals. pp. 461—521.

English, A T., Chin, G. Y. (1965), *Acta Metall.* 13, 1013.

Esling, C., Bechler-Ferry, E. (1982), in: *Quantitative Texture Analysis*: Bunge, H. - J., Esling, C. (Eds.), Oberursel and Paris: Deutsche Gesellschaft für Metallkunde and Société Francaise de Métallurgie, pp. 427—458.

Ferran, G. L., Doherty, R. D., Cahn, R. W. (1971), *Acta Metall.* 19, 1019.

Fleischer, R. L. (1987), *Acta Metall.* 35, 2129.

Flower, H. M. (1990), *Mater. Sci. Tech.* 6, 1082.

Frank, F. C. (1988), *M R S Bulletin.* 13/3, 24: also in: *ICOTOM. Eighth International Conference on Textures of Materials*: Kallend, J. S., Gottstein, G. (Eds.), Warrendale: The Metallurgical Society, pp. 3—16.

Fukuda, N., Shimizu, M. (1972), *J. Japan Soc. for Technology of Plasticity* 13, 841.

Gangli, P., Lücke, K. (1988), in: *ICOTOM-Eighth International Conference on Textures of Materials*: Kallend, J. S., Gottstein, G. (Eds.), Warrendale The Metallurgical Society, pp. 735—740.

Goss, N. P. (1934), *U. S. Patent* 1 965 559.

Gottstein, G. (1988), in: *ICOTOM Eighth International Conference on Textures of Materials*: kallend, J. S., Gottstein. G. (Eds.), Warrendale: The Metallurgical Society, pp. 195—202.

Greenough, G. B. (1949), *Proc. Roy. Soc.* 197A, 556.

Gwathmey, A, T., Lawless, K. R. (1960), in: *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors*: Gatos, H. C. (Ed.), New York: Wiley, 483.

Harase, J., Shimizu. R., Nakamura Y., Takahashi, N. (1990), *Materials Forum* 14, 276.

Harris, G. B. (1952), *Phil. Mag.* 43, 113—123.

Hartig, Ch., Fang, X. F., Mecking, H., Dahms, M. (1992). *Acta Metall*, in Press.

Hatherly, M., Hutchinson, W. B. (1979), *An Introduction to Textures in Metals*. London: The Institution of Metallurgists.

Held, J. F. (1967), *Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs.* 239, 573.

Holden, A. N. (1958), *Physical Metallurgy of Uranium*. Reading: Addison-Wesley, pp. 95—104.

Hon, W. P., Wu, S. K., Koo, C. HJ. (1991), *Mater, Scie Eng.* A131, 85.

Hosford, W. F. (1969), in: *Textures in Research and Practice*: Grewen, J., Wassermann, G. (Eds.), Berlin: Springer-Verlag, pp. 414—443.

Hosford, W F., Backofen, W. A. (1964), in: *Fundamentals of Deformation Processing*. Syracuse University Press. 259.

Hu, H., Goodman, S. R. (1963), *Trans. AIME* 227, 627.

Hu, H., Sperry, P. R., Beck, P. A. (1952), *Trans. AIME* 194, 76.

Humbert, M. (1988), in: *Directional Properties of Materials*: Bunge, H. - J. (Ed.), Oberursel: DGM Informationsgesellschaft Verlag. pp. 223—238.

Humphreys, F. J. (1988), in: *ICOTOM-Eighth International Conference on Textures of Materials*: Kallend, S. S., Gottstein, G. (Eds.), Warrendale: The Metallurgical Society, pp. 171—182.

Hutchinson, W. B. (1989), *Acta Metall*. 37, 1047.

Hutchinson, W. B., Ekström, H. -E. (1991), *Mater. Sci. and Tech*. 6, 1103.

Ibe, G. (1988), in: *Directional Properties of Materials*: Bunge, H. -J. (Ed.), Oberursel: DGM Informationsgesellschaft Verlag, pp. 145—156.

Inagaki, H. (1990), *Z. Metallkde*. 8[illegible]—282.

Inokuti, Y., Doherty, R. D. (1977), *Textures Crystall. Solids* 2, 143.

Inokuti, Y., Doherty, R. D. (1978), *Acta Metall*. 26, 61.

Inokuti, Y., Sujita, S., Tanaka, T. (1985), *J. Iron and Steel Inst. Japan* 25, 1141.

Inokuti, Y., Maeda, C., Ito, Y. (1987), *Trans. Iron and Steel Inst. of Jopan* 27, 139, 302. (in English).

Inoue H., Inakazu. N. (1991). in: *Proceedings of International Symposium on Intermetallic Compounds* (*VIMIS*-6): Izumi, O. (Ed.), Sendai: Japan Institute of Metals, pp. 785—790.

Jones, A. M. (1986), *Harwell Report AERE R* 12275, London: Her Majesty's Stationery Office.

Juul Jensen, D., Randle, V. (1989), in: *Tenth Riso Symposium*: *Materials Architecture*: Bilde-Sorensen, J. B., Hansen, N., Juul Jensen, D., Leffers, T., Liholt, H., Pedersen, O. B. (Eds.), Riso, Denmark: Riso National Laboratory, pp. 103—126.

Kallend, J. S., Gottstein, G. (Eds.), (1988), *ICOTOM-Eighth International Conference on Textures of Materials*. Warrendale: The Metallurgical Society.

Khadkikar, P S., Michal, G. M., Vedula, K. (1990), *Met. Trans. A*, 21 *A*, 279.

Kitagawa, K. (1989), *Z. Metallkde*. 80, 648—652.

Kochendörfer, A., Müller, H. -G. (1955), *Archiv Eisenhüttenw*. 26, 291.

Kopineck, H. -J., Bunge, H. J. (1988), in *Directional Properties of Materials*: Bunge. H. -J. (Ed.), Oberursel, DGM Informationsgesellschaft Verlag, pp. 251—262.

Krawitz, A. D., Holden, T. M. (1990), *MRS Bulletin* 15/11, 57.

Lankford, W. T., Snyder, S. C., Bausher. J. (1950). *Trans. Amer. Soc. Metals* 43, 1195.

Larson, F. R., Zarkades, A. (1976). in: *Texture and the Properties of Materials* (*Proc. 4th Texture Conference*): Davies, G. J., Dillamore, I. L., Hudd, F. C., Kallend, J. S. (Eds.), London: The Metals Society, pp. 210—216.

Lartigue, S., Priester, L. (1988), *J. Am. Ceran. Soc*. 71, 430.

Lee, R. W., Brewer, E. G., Schafel, N. A. (1985), *IEEE Trans. Magn. MAG*, 21, 1958.

Lequeu, P., Jonas, J. J. (1988), in: *ICOTOM-Eighth International Conference on Textures of Materials*: Kallend, J. S., Gottstein, G. (Eds.), Warrendale: The Metallurgical Society. pp. 1091—1096.

Lim, L. C., Raj, R. (1984), *Acta Metall*. 32, 1183.

Lim, L. C., Watanabe, T. (1990), *Acta Metall*. 38, 2507.

Liu, W. P., Sun, L. J., Bunge, H. -J. (1988), in: *ICOTOM-Eighth International Conference on Textures of Materials*: Kallend, J. S., Gottstein. G. (Eds.), Warrendale: The Metallurgical Society. pp. 749—754.

Luborksy, F. E., Livingston, J. D., Chin, G. Y. (1983), in: *Physical Metallurgy* (*Third Edition*): Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.), Amsterdam: North-Holland. pp. 1689—1691. 1703—1704.

Macherauch, E. (1966), *Experimental Mechanics* 6, 140.

McIntosh, A. B., Heal, T. J. (1960), *Materials for Nuclear Engineers*: London: Temple Press. pp. 37, 61.

Mackenzie, J. K. (1964), *Acta Metall*. 12, 233.

McLean, M., Mykura, H. (1965), *Acta Metall*. 5, 628.

McQueen, H. J., Mecking, H. (1987), *Z. Metallkde*. 78, 387.

Marsh, J. M., Martin, J. W. (1991), *Mater. Sci. Tech*. 7, 183.

Merchant, H D., Morris, J. G. (1985), *Textures in Non-Ferrous Metals and Alloys*. Warrendale: The Metallurgical Society.

Von Mises, R. (1928), *Z. angew. Math. Mech*. 8, 161.

Nelson, K. D., Adams, B. L., Fricke Jr., W. G. (1988), in: *ICOTOM-Eighth International Conference on Texture of Materials*: Kallend, J. S., Gottstein, G. (Eds.), Warrendale: The Metallurgical Society, pp. 1097—1102.

Nelson, N. J., Martens, P. A., Battey, J. F., Wenk, H. -R., Zhong, Z. Q. (1988), in: *ICOTOM-Eighth International Conference on Texture of Materials*: Kallend, J. S., Gottstein, G. (Eds.), Warrendale: The Metallurgical Society, pp. 933—938.

Nichols, C. S., (1991), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. on Defects in Materials. vol*. 209. in press.

Nichols, C. S., Clarke, D. R. (1991), *Acta Metall*. 39, 995.

Nichols, C. S., Cook, R. F., Clarke, D. R., Smith, D. A. (1991), (2 papers). *Acta Metall*. 39, in press.

Ortner, S. R., Randle, V. (1989), *Scripta Metall*, 23, 1903.

Plege, B. (1987), in: *Theoretical Methods of Texture Analysis*: Bunge, H. -J. (Ed.), Oberursel: DGM Informationsgesellschaft Verlag. pp. 393—403.

Pokros, C. (1989), *JOM (formerly Journal of Metals)* 410, 46.

Prantl, W., Werner, E. (1990), *Z. Metallkde*. 81, 672.

Randle, V. (1990a), *Mater. Sci. Tech*. 6, 231.

Randle, V. (1990b), *rov. Roy. Soc*. 431*A*, 61.

Randle, V., Brown, A. (1988), *Phil. Mag*. *A*58, 717.

Randle, V., Brown, A. (1989), *Phil. Mag*. *A*59, 1075.

de Rango. P., Lees, M., Lejay, P., Sulpice. A., Tournier, R., Ingold, M., Germi, P., Pernet, M. (1991), *Nature* 349, 770.

Rashkov, S., Stoichev. D. S., Tomov, I. (1955), *Electrochim. Acta* 17, 1955.

Reddy, A. K. N. (1963), *J. Electroanalyt. Chem*. 6, 141.

Revcolevschi, A., Dhalenne, G. (1985), *Nature* 316, 335.

Ridha, A. A., Hutchinson, W. B. (1981), in: *ICOTOM 6-The Sixth International Conference on Textures of Materials*: Nagashima, S. (Ed.), Tokyo: The Iron and Steel Institute of Japan. pp. 112—131.

Rieck, G. D. (1957), *Philip Res. Rep*. 12, 423.

Roberts, C. S. (1960), *Magnesium and its Alloys*, 191.

Rodrigues, P. M. B., Bate, P. S. (1985), in: *Textures in Non-Ferrous Metals and Alloys*: Merchant, H. D., Morris, J. G. (Eds.), Warrendale: The Metallurgical Society. pp. 173—187.

Rodrigues, P. M. B., Bichesel, H., Furrer, P. (1985), in: *Textures in Non-Ferrous Metals and Alloys*: Merchant, H. D., Morris, J. G. (Eds.), Warrendale: The Metallurgical Society, pp. 45—59.

Rosenberg, A., Tiller, W. A. (1957), *Acta Metall*. 5, 565.

Shimizu, R., Harase. J., Dingley, D. J. (1990), *Acta Metall*. 38, 973.

Schmid, E., Boas, W. (1935), *Krstallplastiität*. Berlin: Springer-Verlag.

Sturcken, E. F., Croach, J. W. (1963), *Trans. Metall. Soc. AIME* 227, 934.

Taylor, G. I. (1934), *J. Inst. Metals* 62, 307.

Tome, C., Pochettino, A., Penelle, R. (1988), in: *ICOTOM -Eighth International Conference on Texture of Materials*. Warrendale: The Metallurgical Society, pp. 985—990.

Thomas, J. M. (1974), *Phil. Trans. Roy. Soc*. *A*227, 251.

Underwood, F. A. (1961). *Textures in Metal Sheets*. London: Macdonald.

Venables, J. A., Harland, C. J. (1973), *Phil. Mag*. 27, 1193.

Wagner, F., Bergmann, H. W., Humbert, M., Esling, C. (1981), in: *ICOTOM 6-Sixth International Conference on Textures of Materials*: Nagashima, S. (Ed.), Tokyo: The Iron and Steel Institute of Japan. pp. 714—719.

Walter, J. L., Dunn, C. G. (1959), *Acta Metall*. 7, 424.

Wassermann, G., Grewen, J. (1962), *Texturen Metallischer Werkstoffe*, 2nd Edition. Berlin: Springer, pp. 120, 127, 415et seq.

Watanabe, T. (1984), *Res Mechanica* 11, 47.

# 11 金属及合金的电沉积

**Robert W. Cahn**

Jef. R. Roos. Jean-Pierre Celis, Marc De Bonte, Katholieke Universiteit

Leuven, Department of Metallurgy & Materials Engineering, Leuven, Belgium

(吴宜勇 译)

## 目 录

Watanabe, T. (1988), *Materials Forum* 11, 284.

Watanabe, T., Fujii, H., Oikawa, H., Arai, K. I. (1989), *Acta. Metall.* 37, 941.

Weil, R. (1989), *Ann. Rev. Mat. Sci.* 19, 165—182.

Wenk, H. -R., Bunge, J. -J., Kallend, J. S., Lücke, K., Matthies, S., Pospiech, J., van Houtte, P. (1988), in: *ICOTOM-Eighth International Conference on Textures of Materials*: kallend, J. S., Gottstein, G. (Eds.), Warrendale: The Metallurgical Society, pp. 17—30.

Wilbrandt, P. -J (1988), in: *ICOTOM-Eighth International Conference on Textures of Materials*: Kallend. J. S., Gottsein. G. (Eds.). Warrendale: The Metallurgical Society. pp. 573—584.

Wilson. D. V. (1966), *J. Inst. Metals* 94, 84.

## 一般阅读资料

For many years there have been triennial International Conferences on Textures of Materials. The last one published was of ICOTOM 9. held in America in 1988. and frecuently referred to in the above text.

Bunge, H. -J. (1987), "Three-Dimensional Texture Analysis". *Int. Mater. Rev.* 32, 265.

Bunge, H. -J. (1982), *Texture Analysis in Materials Science-Mathematical Methods*. London: Butter-worths.

Bunge, H. -J., (1988), *Directional Properties of Materials*. Oberursel: DGM Informationsgesellschaft Verlag.

Bunge, H. -J., Esling. C. (Eds.), (1982), *Quantitative Texture Analysis*. Oberursel: Deutsche Gesellschaftfür Metallkunde: Paris: Société Francaise de Métallurgie.

Dillamore, I. L., Roberts, W. T. (1985), "Preferred Orientation in Wrought and Annealed Metals". *Metallurgical Reviews* 10, 271—380.

Hatherly, M., Hutchinson, W. B. (1979), *An Introduction to Textures in Metals*. London: The Institution of Metallurgists (now Institute of Metals).

Hutchinson, W. B., Ekström, H, -E, (1990), "Control of annealing texture and earing in non-hardenable aluminium alloys", *Mater. Sci. Tech.* 6, 1103—1112.

Merchant. H. D., Morris. J. G. (Eds.) (1985). *Textures in Non-Ferrous Metals and Alloys* . Warrendale: The Metallurgical Society.

Teuckhoff, E (1990), "Texturen und mechanische Anisotropie von Zirkoniumlegierungen". in: *Beiträge zur Materialkunde*, Asbeck, O. W., Matucha, K. H. (Eds.), Oberursel: DGM Informationsgesellschaft Verlag.

Wassermann, G., Grewen, J. (1962). Texturen *metallischer Werkstoffe*. 2nd ed. Berlin: Springer.

Wilson, D. V. (1966), "Plastic Anisotropy in Sheet Metals". *J. Inst. Metals* 94, 84—93.

# 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $a$ | 几何因子 |
| $a_x$ | 元素 x 的活度 |
| $b$ | 搅拌速率 |
| $C$ | 浓度 |
| $C_d$ | 双电层电容 |
| $C_{ion}$ | 离子体相浓度 |
| $C_v$ | 悬浮颗粒的体积百分含量 |
| $D$ | 扩散系数 |
| $d_0$ | （晶）核原子间距 |
| $d$ | 镀层厚度 |
| $D_{ion}$ | 扩散系数 |
| $E$ | 电极电势 |
| $\Delta E$ | 阴极电势场 |
| $\Delta E$ | 电势差 |
| $e^-$ | 电子 |
| $F$ | 法拉第常数 |
| $f_0$ | 共振频率 |
| $G$ | 金属沉积增重 |
| $\Delta G$ | 自由能变 |
| $h_q$ | 合金共沉积理论参数 |
| $I$ | 电流 |
| $i_0$ | 交换电流密度 |
| $i$ | 电流密度 |
| $\Delta I$ | 外加电流变量 |
| $i_{ox}$ | 氧化反应电流密度 |
| $i_p$ | 镀速 |
| $i_{red}$ | 还原反应电流密度 |
| $i_t$ | $t$ 时刻的法拉第电流 |
| $k$ | 被还原离子数 |
| $K$ | 吸附离子数 |
| $K'$ | 反应速率常数 |
| $k_B$ | 玻尔兹曼常量 |
| $k^*$ | 朗缪尔等温常数 |
| $L$ | 结合强度 |
| $m$ | 常数 |

| | |
|---|---|
| $M$ | 原子量 |
| $N^*$ | 碰撞次数 |
| $N_a$ | 阿伏伽德罗常量 |
| $P'$ | 压力 |
| $p$ | 涂层孔隙率 |
| $P$ | 几率系数 |
| $p_i$ | 电流密度 $i$ 时一个离子被还原的几率 |
| $Q$ | 电量 |
| $R$ | 阻抗 |
| $R$ | 气体常数 |
| $r$ | 粒子半径 |
| $R_a$ | 平均粗糙度 |
| $r_c$ | 临界半径 |
| $R_p$ | 极化电阻 |
| $S$ | 熵 |
| $T$ | 温度 |
| $t$ | 时间 |
| $t^*$ | 迁移数 |
| $V$ | 体积 |
| $V$ | 磨损体积 |
| $V_p$ | 镀层中粒子体积分数 |
| $W$ | 质量 |
| $W_p$ | 一个粒子的重量 |
| $z$ | 电子数 |
| $\alpha'$ | 粗糙度因子 |
| $\alpha$ | 相互作用量 |
| $\beta_I, \beta_E, \beta_P$ | 电流效率、电压效率、能量效率 |
| $\beta$ | 对称系数 |
| $\beta_a$、$\beta_c$ | （极化曲线）阳极区斜率、阴极区斜率 |
| $\gamma$ | 棱角能 |
| $\delta$ | 厚度 |
| $\delta$ | 扩散层厚度 |
| $\delta_f$ | 频率变量 |
| $\eta$ | 活化超电势 |
| $\eta_{con}$ | 浓差超电势 |
| $\eta_{cr}$ | 结晶超电势 |
| $\eta_t$ | $t$ 时刻超电势 |
| $\mu$ | 镀层材料切变模量 |

| | |
|---|---|
| $\mu_1, \mu_2$ | 1 相或 2 相的化学势 |
| $\mu_q$ | 石英的切变模量 |
| $\rho_p$ | 粒子密度 |
| $\rho_m$ | 沉积金属密度 |
| $\rho^*$ | 应力比 |
| $\rho_q$ | 石英密度 |
| $\overline{\sigma}$ | 有效应力 |
| $\sigma_p$、$\sigma_b$ | 平面应变流变应力，平衡双轴流变应力 |
| $\varphi$ | 电势 |
| AFHG | 无添加剂镀硬金溶液 |
| ASTM | 美国试验材料协会 |
| CMA | 成分调制合金 |
| CMM | 成分调制多层膜 |
| CVD | 化学气相沉积 |
| d.c. | 直流电流 |
| DTA | 差热分析 |
| IUPAC | 理论及应用化学国际联合会 |
| MOCVD | 金属-有机化学气相沉积 |
| PVD | 物理气相沉积 |
| RCE | 旋转圆柱电极 |
| RDE | 旋转圆盘电极 |
| SEM | 扫描电子显微镜 |
| STP | 特别技术出版 |
| TFS | 无锡钢 |
| SHE | 标准氢电极 |
| PTFE | 聚四氟乙烯 |

·p.485·

## 11.1 引　　言

近来工程技术领域的许多进展为材料表面处理技术的发展迎来了新的机遇。这些技术包括可用于复杂电镀过程在线控制的新型电子设备，代替直流电源的脉冲电源，以及用于镀层成分和结构鉴定的扫描电镜技术和表面分析技术，如俄歇电子能谱及激光拉曼光谱等。这些技术及其它先进的材料鉴定技术的应用，从而能准确地测量材料的结构(即使是薄镀层或薄膜）特性，如成分分布、形貌、结构、内应力等。因此，不论是在金属、陶瓷或有机基体上，能够被沉积出的镀层及表面膜的类别、数量显著增加。

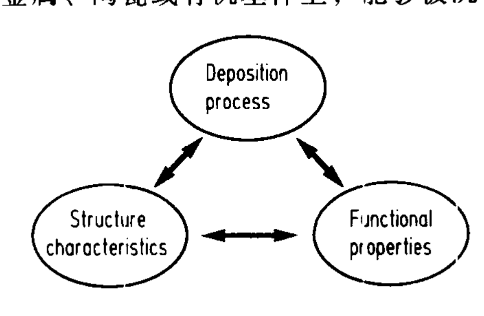



图 11-1　镀层材料 R-D 三角关系

近期对镀层工艺参数、结构性能及镀层功能的三角关系（见图 11-1）的大量研究表明，材料的表面处理，尤其是电镀，不再仅仅是一门工艺技术而且还是一种开辟材料应用新途径的科学，其材料的发展及先进新材料的开发已经被社会广泛关注。美国、日本、英国及德国的调查表明，表面处理及涂层技术已经列入这些国家的未来优先研究发展计划的前列。而电镀表面处理技术因其能够在室温大气压下就能生产操作，以及有巨大的操作灵活性及加工适应性，使其成为最具吸引力的技术。

现今，电镀技术已应用于大量的材料上，其原因或是只有这种处理方法才能得到理想的材料性能，或是将基体材料与镀层相结合能够获得最为经济的产品。一件被镀的材料可以认为是一种复合材料系统，其性能有赖于体相材料、表面材料及其结合界面的性质。因此，正确选择施镀参数的重要性是显而易见的。

·p.486·

在电镀工艺中，必须考虑基体的镀前处理，电镀实施及适当的后处理这三个主要步骤，获得的表面层具有特定的晶体学结构，这种结构是由具体的形核长大的复杂过程所决定，并会受到外来夹杂和污染的影响。因此，要全面理解这一过程的基础是对各工艺的热力学和动力学的深入研究（见 11.2.1—11.2.4 节)。这一工作对获得的表面精饰层需要进行各项技术鉴定，其中有两个方面是很重要的，即镀层或膜的结构特征的测定和合适的测量技术的应用。材料组织性能，块材性能与界面性能是有差别的。块材的性能可分为化学性能如材料组成（见 11.3 节)，物理性能如材料晶体学结构、表面形貌、织构（见 11.3.1 节）和内应力（见 11.3.2 节)，孔隙率（见 11.3.4 节)，导热及导电性，最后还包括机械性能如延伸率，延性（见 11.3.3 节)，拉伸强度，疲劳强度等。

在被镀材料中应研究的界面有不同类型：即镀层的外表面层，决定基体与镀层结合强度的镀层与基体间的过渡层以及在沉积过程中引入的镀层内界面，如复合镀层（见 11.4.2 节）中粒子与镀层基质间界面及成分调制镀层系统中的界面（见 11.4.3 节）等。

由此，电镀工作者就能够在所选择的工艺参数与相应的镀层组织结构特征间建立一

些特殊关系。这也使由需要制定具有特殊性能的镀层生产工艺成为可能，例如流体动力学参数在合金沉积中的重要作用（见11.4.1节）。最后，电镀工作者当然应当考虑到材料表面处理的目的，它常常是要强化被镀元件的功能性，如耐磨或抗腐蚀性（见11.3.5节）。

对镀层体系而言，镀层功能性或与应用过程相关的性能测试是一项艰巨的任务，人们可以使用一些模拟的方法得到镀层性能和在试验室规模上的加速试验并外推出镀件在服役状况下相关性能，或是进行昂贵而艰巨的现场试验，从而给出一种镀层的结构与其功能性的关系。对于镀层工艺、结构与其功能的三角关系研究的现实意义在于这是未来材料表面处理工艺实施和发展的基础和模型。

特别是通过以上的研究过程，已有大量新巧的电镀工艺被成功地用于工艺实践，如有选择性的绕线电镀，高电流密度电镀及像铝这样的活泼无素的非水溶液电镀等，其它还有一些技术还或多或少处于--种发展阶段，如激光强化电镀及像塑料这样的非导体表面的激光诱导沉积，最后还应指出无电解镀技术（见11.4.4节），它是一种令人感兴趣的开发技术。无电解镀被认为是一种变相的电沉积过程，但其中所需要的电子不是利用外部电源而是来自一些自催化的电化学反应。

·p.487·

材料表面电解沉积镀层的研究与开发活动以及技术转化在迅速增长，作者相信在我们所及的范围内是能够根据应用需要选择最佳的镀层工艺，以下关于金属和合金的电沉积科学和工艺的综述并未面面俱到，其目的是通过对工艺参数、结构性能和镀层功能关系的深入研究展现出电沉积科技的巨大发展潜力，并达到随心所欲地通过电沉积制造各种先进的新材料。

## 11.2 电沉积基本原理

对电化学基本原理的认识和理解是深人讨论金属和合金电沉积的基础，电化学反应中由于电流的引人将一般的化学反应转化为明显的电化学反应，从而能够得到常规化学反应所不能产生的反应产物，在电化学试验槽中能够实现电化学反应。可逆电池热力学所用的电化学试验槽中没有净电流流动，表明从热力学观点可以告诉我们哪些电沉积反应是可能发生的，而另一些则不能。当然，能不能产生这些沉积反应，通过在电解池中加人净电流进行鉴定是必要的。在电极两端通人一个可控的电势时，电极表面将偏离平衡状态，从而引起净电流，此时，电极表面电势与平衡电势差就称为超电势，研究超电势与净电流关系是电极过程动力学的主旨，深入研究电极过程动力学能够使我们懂得很多电沉积反应的原理，例如它使我们理解有些金属或合金在水溶液中的沉积从可逆热力学理论看不能发生的反应，而在实际中却实现了。

### 11.2.1 电解池

在如图11-2所示的电解池中可以实现电沉积，其中电极（阳极和阴极）及导线是电子导体，当有外加电压时，电子将在这些导体中流动形成净电流，这种电流并不伴随着物质显著迁移，在电解质导体或电解质中电流是通过大量的离子传导的。正离子

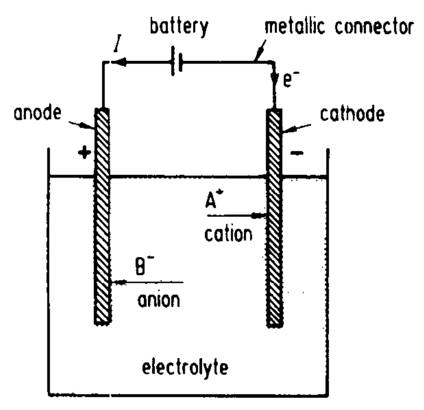



图 11-2 电解池示意图

$(A^+)$（阳离子）将向阴极迁移并可能在阴极表面形成一层A（即电沉积层）。水溶液是电沉积过程中应用最多的也是最重要的电解质，但熔融盐或有机溶液电解质也已被应用于电沉积。有些固体物质也是电解质导体，但由于离子在固体中的运动受到极大限制，因而它不适宜用于电沉积，但这些固体电解质在电化学传感器中却是非常有用的。

在电解质-电极表面导电的机制由电解质导电向电子导电变化。阴极也就是（像 $A^+ + e \rightarrow A$）还原反应发生的电极，其上电子将通过带正电荷的电解质离子（阳离子）的放电而消耗。阳极是氧化反应发生的电极，如 $B^- \rightarrow B + e$，其上通过带负电荷的电解质离子（阴离子）的放电而产生电子，在电解质中导电也符合欧姆定律，即 $I = E/R$，其中 $E$ 是通过电解质的电势差，$R$ 是电解质电阻，$I$ 为电流。

·p.488·

### 11.2.2 电沉积反应热力学

在电沉积时典型的阴极反应如下

$$M^{z+} + ze^- \rightarrow M \tag{11-1}$$

其中的离子应是以络合离子的形式出现，在水溶液中则应是水合离子。金属电极含有在晶体结构中的金属离子，一个金属离子从溶液结构向金属结构的转化必然伴随着一个自由能变化 $\Delta G$，热力学理论表明，在一个仅做 $PV$（体积）功的体系中，$n$ 摩尔物质 $i$ 从1相向2相转化时，其自由能变化如下：

$$dG = VdP - SdT + \mu_i^2 dn - \mu_i^1 dn \tag{11-2}$$

式中 $\mu_i^1$ 和 $\mu_i^2$ 分别是相1和相2的化学势。在压力 $P$ 温度 $T$ 一定时，平衡判据为自由能最小。因此 $dG = 0$，于是有 $\mu_i^1 = \mu_i^2$。一个电化学系统内，不仅仅包括 $PV$ 功，还必须考虑电功——在电势差作用下，伴随着电荷转移所做的功。于是方程（11-2）转变为：

$$dG = VdP - SdT + (\mu_i^2 - \mu_i^1)dn + (\varphi_i^2 - \varphi_i^1)zFdn \tag{11-3}$$

式中 $zF(\varphi_i^2 - \varphi_i^1)$ 是1mol离子从相1转变为相2时电荷转移所做的电功。$\varphi$ 为电势，$F$ 为法拉第常数（96 485C·mol⁻¹），此时在平衡条件下有：

$$\mu_i^1 + zF\varphi_i^1 = \mu_i^2 + zF\varphi_i^2 \tag{11-4}$$

或

$$\mu_i^{E1,1} = \mu_i^{E2,2} \tag{11-5}$$

对方程（11-1）的电化学反应，在电极上应有：

$$\Delta\varphi_e = \varphi_M - \varphi_S \tag{11-6}$$

式中 $\Delta\varphi_e$ 是电极表面金属与溶液中的金属离子间的电势差：

$$\Delta G^{El} = \Delta G^0 - RT\ln a_{M^{z+}} + zF\Delta\varphi_e \tag{11-7}$$

式中 $\Delta G^0$ 是方程（11-1）反应的标准自由能，$a_{M^{z+}}$ 是金属离子 $M^{z+}$ 的活度，在标准条件

下（$a_{M^{z+}}=1$）平衡时

$$\Delta G^0 = -zF\Delta\varphi_e^0 \tag{11-8}$$

式中 $\Delta\varphi_e^0$ 是标准电极电势

联合方程（11-7）和方程（11-8）可得：

$$\Delta\varphi_e = \Delta\varphi_e^0 + \frac{RT}{nF}\ln a_{M^{z+}} \tag{11-9}$$

一般地对氧化还原反应而言，这一方程变为：

$$\Delta\varphi_e = \Delta\varphi_e^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{ox}}{a_{red}} \tag{11-10}$$

其中 $n$ 是反应中的电子转移数，$\Delta\varphi_e^0$ 是氧化还原反应的标准电极电势。方程（11-10）就是大家都知道的能斯特方程。需要牢记的是方程（11-2）和方程（11-10）所表达的都是热力学可逆过程条件下的自由能变。也即 $\Delta\varphi_e$（也写做 $E$）是可逆电极电势，而 $\Delta\varphi_e^0$（也写做 $E^0$）是可逆标准电极电势。

·p.489·

使用如上述的单一电极电势概念的问题是，它无法绝对测试。如果不引入至少一种外加的电极表面，则金属-电解质界面上的电势差是无法测量到的。因此我们所测的电势也包括外加的电极的贡献，也就是 $E$ 与 $E^0$ 都只是一个相对值，测量时任何一种电极都可以作为参考电极。但普遍为大家接受的参考电极之一是标准氢电极（SHE）。

标准氢电极（SHE）是一个表面被活化的金属铂片，它浸泡在盐酸溶酸中，该盐酸在 298K 时的平均活度为单位活度，也即其浓度为 1.18mol/L。氢在水/气之间在 1atm 条件下处于饱和状态，此时铂表面的可逆电极反应为：

$$H_3O^+ + e^- = 1/2(H_2)_{(g)} + \{H_2O\} \tag{11-11}$$

标准氢电极（SHE）是非极化电极，也就是说其上的电极电势几乎不发生变化，其表面的电子交换反应是以一定的速度进行的。标准氢电极（SHE）在如图 11-3 的电化学试验槽中与任何其它电极联合使用，由此所得的电池电势就是该种电极相对标准氢电极的电极电势，记做 $E_{SHE}$或简写成 $E$。第二电极在标准状态下测得的电极电势 $E$ 即等于 $E^0$——相对于 SHE 的标准电极电势。

图 11-3　由 SHE 与浸在含金属 $M^{z+}$ 离子溶液中的金属 M 的电极组成的电解池

参考国际理论及应用电化学联合会（IUPAC）会议规则，标准电极电势可以用上述电解池来测试，这一电解池可表达如下：

$$Pt/H_2,\ H^+\ (a_{H^+}=1)\ \|\ M^{z+}\ (a_{M^{z+}}=1)\ /M \tag{11-12}$$

于是测得的电池电势等于 $E^0$（$M^{z+}/M$），其符号（正负值）由电解池中电池的极性确定。电极反应常常写成还原反应的形式，标准电极电势 $E^0$ 值是用具有一定的高电阻的电压表测得的，由此测得的 $E^0$（$Cu^{++}/Cu$）= +0.34V 及 $E^0$（$Zn^{++}/Zn$）= −0.76V。表 11-1 给出了一些电极体系的标准电极电势 $E^0$ 值。

在标准状态下，标准电极电势序中一种元素与其它具有高的标准电极电势 $E^0$ 的元素配对时将具有阳极行为（即趋于发生氧化反应）。相应地，如果与具有低电势值 $E^0$ 的元素配对，它将具有阴极反应行为（趋于产生还原反应）。也就是说当这两种元素的标准电极通过导线互相连通后，电子将通过导线由低 $E^0$ 电极流向高 $E^0$ 电极，即此时有 $\Delta G^0 = -nFE^0$，相当于有外加电源而产生电解作用，因而在高 $E^0$ 电极上发生还原反应，而在低 $E^0$ 电极上发生氧化反应，这也是热力学条件所决定的。

·p.490·

电解时流过电极的电量与电极发生化学转换的物质量的关系由法拉第定律决定，其内容：

1. 电化学反应只发生在一个电极的表面。

2. 电极反应的物质量($W$)正比于流过电解池的电量（$Q$）。

3. 由流过电流量而导致的在电极上反应的物质量与反应物质的化学当量（摩尔质量与反应的电子数($z$)之比)成正比，即

$$W = \frac{M}{zF} \cdot Q = \frac{M}{zF} \cdot It \tag{11-13}$$

$M/zF$ 即为电化学当量，对 $Cu^{++}$ 其化学当量等于 $0.3293 \times 10^{-3} gC^{-1}$。利用方程（11-13）可以计算出在给定的电量条件下理论上应该沉积的物质量。因此，这一等式在只有一种离子反应时才有效。如果多于一种离子在电极上反应，它们将各自消耗部分电流量。对阴极反应而言，人们可以将实际沉积的物质量与理论计算量的比值定义为阴极电流效率（$\beta_I$）。例如：从 $Cr^{6+}$ 镀液中沉积铬镀层的阴极电流效率低于 20%，这主要是由于 $H^+$ 还原为 $H_2$ 及 $Cr^{6+}$ 还原为 $Cr^{3+}$ 要消耗部分电子。

如上所述，标准电极电势序可以从数值上了解电沉积反应，但只是有限的。首先，因为它所定义的反应是在标准状态下，单位活度的纯金属及单位活度的离子（例如在理想溶液中 1mol 浓度的离子）。但是，如果真实活度已知，则电极电势值 $E$ 可以通过能斯特方程（11-10）计算出来，合适的电势序可以用于特定的使用场合，就像用标准电势序解释一些热力学现象一样（可参考 11.2.4 节的电势-pH 图），其次，其局限性还在于标准电极电势序只适用于可逆状态。实际电沉积过程具有很强的不可逆性，即有明显的电流流过电解池，在这些条件下电极不可能处于可逆平衡电势条件下，此时应该用电沉积反应动力学来分析。

### 11.2.3 电沉积反应动力学

一旦有电流流过电极，电极上就获得一个与可逆平衡电势不同的电势。研究此时形成的电流强度（如果电极为单位面积，则是电流密度）和电极偏离平衡电极电势的状况的关系，就是电极过程动力学的内容。

·p.491·

众所周知，平衡即热力学平衡，虽然此时在电极上没有净电流，但氧化及还原反应仍然在不停地进行，也就是说氧化电流密度 $i_{ox}$在数值上等于还原电流密度 $i_{red}$，二者都等于平衡条件下的交换电流密度，穿过电极的平衡电势为 $\Delta\varphi_e$。为了实现阴极电沉积，必须有一个净电流 $i = (i_{ox} - i_{red}) < 0$ 流过阴极表面（实际也是流过电解槽的电流）。

因而阴极界面电势 $\Delta\varphi$ 将偏离其平衡电势 $\Delta\varphi_e$，这一偏离值（$\eta$）就称做活化超电势

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_e + \eta \tag{11-14}$$

"活化"一词说明了一个事实，即电极反应是一个动态过程，即物质（离子）在电极表面跃迁前，首先要获取一定的活化能。表面电势偏离平衡电势称做极化。

Butler-Volmer 方程（11-15）是一个连接电极表面净电流密度 $i$ 与电极界面活化超电势 $\eta$ 的动力学方程：

$$i = i_0[e^{(1-\beta)\eta F/RT} - e^{-\beta\eta F/RT}] \tag{11-15}$$

式中 $i_0$ 为交换电流密度，$\beta$ 为界于 0 和 1 之间的对称因子，表示在活化能曲线上最大值的位置。方程（11-15）中的第一项表示氧化电流密度 $i_{ox}$，第二项表示还原电流密度 $i_{red}$，图 11-4 给出了当 $\beta=0.5$ 时 $i-\eta$ 曲线示意图。

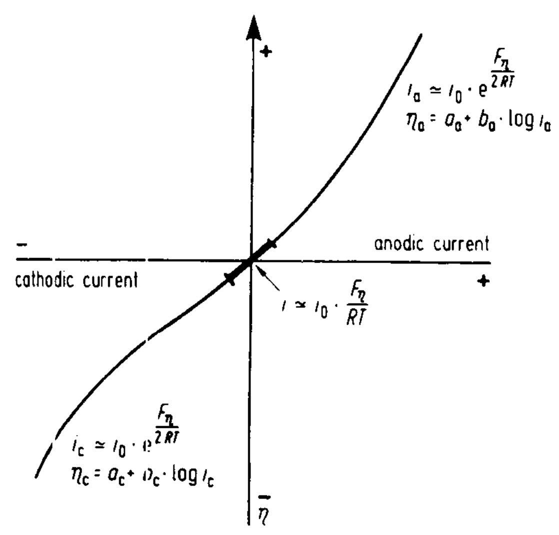



图 11-4 Butler-Volmer 方程中的 $i-\eta$ 曲线（$\beta=0.5$）示意图

当 $\eta$ 值大时，方程（11-15）可大致简化为一种对数关系：

$$\eta = a + b\log i \tag{11-16}$$

当 $\eta$ 很小时（即接近于可逆平衡状态），方程（11-15）基本可简化为线性关系：

$$i \approx i_0\eta F/RT \tag{11-17}$$

由上述分析可知，活化过程是由电流密度 $i$、温度、电极材料、电极反应（决定了 $i_0$）及电解质的组成（它决定了电极表面双电层结构，即 $\beta$ 值）共同决定的。

活化超电势对于电极上的析气反应最为重要。例如，在水溶液中镀锌能够成为可能是由于易还原的（高的 $E^0$，$E$）$H^+$ 有高的析出活化超电势而使其析出受阻，从而 Zn 可以还原沉积。

·p.492·

电极反应时，在电极附近的离子浓度会发生变化，形成浓差超电势 $\eta_{con}$。例如，对阴极表面的还原反应而言，其表面正离子浓度将会降低，根据能斯特方程，其表面平衡电势会发生变化，若增大阴极极化，则还原电流密度也会增大，阳离子向阴极表面的运动也会越来越快。这种迁移运动动力来自电迁移、浓度差引起的扩散及自然或人工对流（即电解质的搅拌或阴极的扰动）。但是邻近阴极表面极薄的一层几乎不会因为对流强度而改变，尽管对流能影响这一薄层的厚度，离子经过这一薄层的迁移运动主要是由扩散

机制来控制。随着阴极电流密度的增大，反应离子将不再能足够快地得到补充，当阴极表面附近溶液中的离子完全被消耗时，电流密度达到了极限，这就是所谓的极限电流密度（$i_L$）

$$i_L = \frac{nFDC}{(1 - t^*)\delta} \tag{11-18}$$

式中，$D$ 是扩散系数，$C$ 为体液浓度，$t^*$ 为迁移数，$\delta$ 为双电层厚度。

根据以上观点，电极极化增大到一定值，将不再能使电流密度增大，图 11-5 给出了这种情况下的 $i$-$\eta$ 关系图。

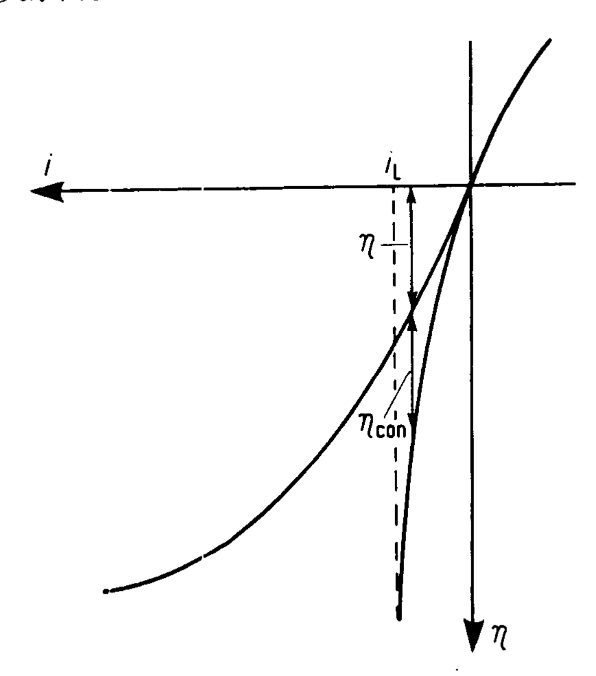



图 11-5 活化超电势与浓差超电势示意图及极限电流密度 $i_L$ 的产生图

活化超电势和浓差超电势是电极表面超电势的重要组成部分，另一个组成部分就是结晶超电势（$\eta_{cr}$）。这种超电势产生来自还原结晶的形核和长大过程（对阴极过程而言），少量的杂质就可奇迹般地增大结晶超电势，因而有效地减慢阴极电沉积过程。有时要有意地向电镀槽中加入一些有机添加剂，它们不仅能够吸附在阴极表面减少表面的活化点数，而且还能降低极限电流密度，但这些添加剂对产生光亮的镀层是十分有益的。

整个电极超电势为

$$\eta_{tot} = \eta + \eta_{con} + \eta_{cr} \tag{11-19}$$

一个电镀槽包括两部分电极，即阴极和阳极，由方程（11-19）可知两部分电极对整个电镀槽电势都有贡献。

除上述情况外，一个电镀槽通电后还会由于电解质的电阻而产生电势 $IR$ 及产生的电势 $E_R$，于是整个电镀槽电势为：

$$E_{tot} = E_{reversible} + \eta_{tot}^{an} + \eta_{tot}^{oat} + IR + E_R \tag{11-20}$$

所以实际的电镀槽电势常常较由热力学理论计算出的可逆电镀槽电势高得多。电压效率 $\beta_E$ 就是可逆电势与实际电势的比值为

$$\beta_E(\%) = \frac{E_{reversible}}{E_{practice}} \times 100\% \tag{11-21}$$

能量效率 $\beta_p$ 定义如下：

$$\beta_p(\%) = \frac{\beta_E \times \beta_I}{100} \tag{11-22}$$

需要指出的是当电镀槽中的金属离子由可溶性阳极供给，则电镀槽的能量效率为 0，这是由于此时 $E_{rev}$等于 0。

·p.493·

对于超出本章范围的更详细的电化学处理过程，读者可参考课本（Bockris 和 Reddy，1977；Newman，1973）。

### 11.2.4 电势-pH 图（E-pH 图）

除了外加电势对金属阴极电沉积（或阳极溶解）有影响外，电解液的 pH 值的影响也是显著的，在标准电极电势序中由于选择标准氢电极（SHE）pH 等于 0（$a_{H^+} = 1$，$pH = -\log a_{H^+}$），故 pH 值的影响也就被略去了。电势-pH 图或 Pourbaix 图（Pourbaix，1974）则概括了 pH 值及外加电势的综合影响。这些图都是平衡状态图，没有考虑动力学因素。电势-pH 图能够很容易地用能斯特方程计算出来。

一些在电镀中令人感兴趣的金属-水系统的电势-pH 图示于图 11-6。这些图清楚地表示了水、金属或它们的化合物能稳定存在的电势-pH 条件。将不同的金属-水系统的电势-pH 图叠加对理解合金电沉积是很有裨益的。

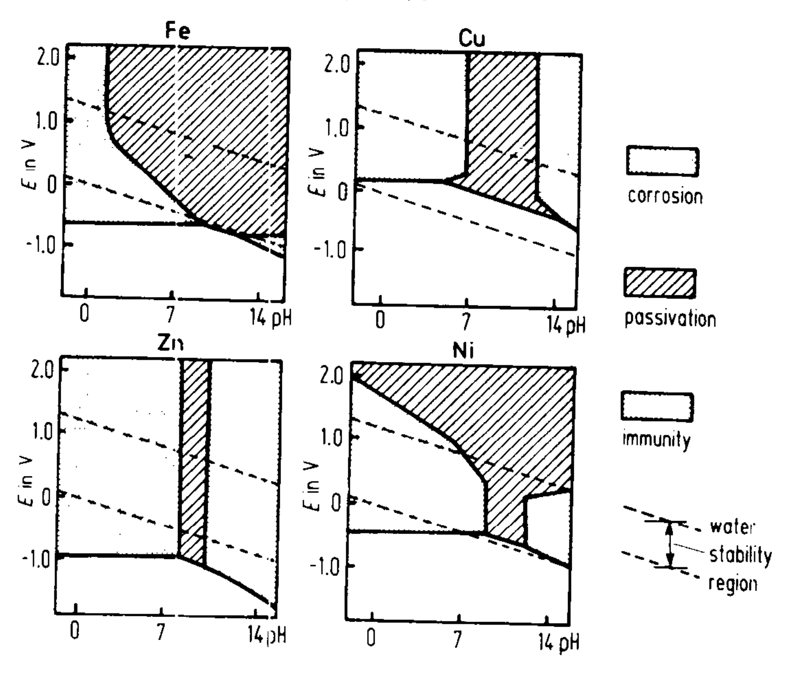



图 11-6　一些金属-水系统的电势-pH 图（298K）

### 11.2.5 小结

上面所讨论的电沉积基本原理的基本特点可以概括下述图示序列（图 11-7），标准电化学序列（见图 11-7a）对不同金属的贵/次贵特征进行了排列，它只在标准条件下才

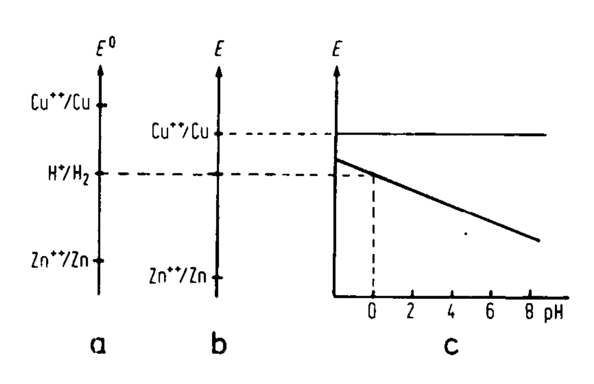



图 11-7 电沉积基本原理概图

是有效的，但也给出了在水溶液中金属电沉积可能性的前提条件，偏离平衡条件后，通过能斯特方程可得到实际电化学序列，如图 11-7b 所示。若再加上 pH 值的影响，图 11-7c 给出了非常有用的电势-pH 图，由此图可以很直接地了解实际 pH 值的影响作用。上述电势序列及图示都是在热力学平衡条件下，即没有净电流流动时才是有效的。引入电流变化轴如图 11-5 得到 *E-i* 图，因此可获得在特定电流（即电沉积速率）条件下的情况。

·p.494·

以上讨论的基本理论对研究金属湿法腐蚀也是十分有用的，因为这也是一个电化学问题。

## 11.3 与电沉积过程相关的镀层性能

电沉积参数的多样化及可变性的作用无疑对电镀产品提供了难以预料的发展潜力，过去 20 年来，电镀技术的发展支持了这一观点。因此，现代电镀技术为镀层组成结构的多样化发展提供了可能。这些年来，电镀学家跟踪这些要求发展了许多新材料。历史上电镀工作者已经发展了传统方法，从稀溶液中获得金属，他们也已开发并正在完善从水溶液、非水溶液及熔融盐溶液中金属电解冶炼及电镀金属镀层（Rudzki，1983）。随着电解科学及工艺技术的发展，许多新型的电镀层正不断地被开发出来，根据镀层基本的组成可分为：

——纯金属，如：Al，Cr，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Ru，Rh，Pd，Ag，Cd，In，Sn，Sb，Ir，Pt，Au，Pb；

——二元合金，如：Cu-Au，Cu-In，Cr-Co，Pb-Sn，Ag-Cd，Au-Co，Pd-Ni，Ni-P，Ni-Mo；

——三元合金，如：Cr-Ni-Mo，Cr-Ni-P，Ni-Cu-P，Sn-Pb-Cd；

——四元合金，如：Cr-Fe-Co-Ni，Co-Ni-Fe-P，Au-Pd-Cu-As；

——复合镀层，如：Cr-石墨，Cu-$Al_2O_3$，Ni-SiC，Ni-金刚石，Co-$Cr_2O_3$，Ni-PTFE；

——双层镀层，如：Ni + Cr，Ni + Ni（S）；

——成分调制多层体，如：Cu/Ni，Ag/Pd，Ni/Ni-P；

——含液镀层，即通过复合含液微胶囊的镀层。

有关这些体系中与电沉积工艺相关的性能的详细内容在 11.4 节中给出，其中讨论了最

新合金电沉积材料及工艺发展。应该说上述所列的系列只是给出了一个大致的范围，但可以肯定的是现在根据镀层组成不同的分类提供给读者的信息是深刻的。

·p.495·

与电镀层的结构相联系，实际上人们根据不同的电镀条件可以得到晶态、微晶态甚至非晶态镀层，随着新的电镀技术如脉冲镀，反向脉冲镀技术的引入，粗晶金属镀层可以被转化成细晶结构，甚至可以在单一镀槽中获得层状(成分调制)镀层。选择和控制固体微粒与镀层基质共沉积可以得到复合镀层。短纤维或不同粒度的不规则微粒在阴极共沉积将会大大改变镀层的物理和机械性能。

综上所述，由于许多新的电镀材料及技术发展的推动，使得在过去几年内电镀技术有了较大的发展，当然电镀这门古老工艺技术的发展还需要更深入认识以使其成为名符其实的高技术。这里还必须强调的是无论使用什么电镀条件，对施镀基体适当地前处理以保持其表面的清洁并具有一定粗糙度是成功获得好镀层的前提。

### 11.3.1 镀层的晶体学织构

材料的晶体学织构表达了组成晶体材料的无数晶粒的取向分布方式。晶体的每个晶粒都是各向异性的，即其性能随着测量方位的变化而变化。用于测量这种晶体学织构的传统方法是X射线衍射法。在大多数工程材料及常用电镀层中，其正常晶体的取向为优势取向，这就是所谓残余各向异性，电镀层织构的起源与其自身的沉积过程密切相关，镀层的形成是由形核及晶体长大两个不同的过程所控制的，而织构的发展也可能是这两个过程相互竞争的结果。

沉积超电势及间接影响超电势的每个工艺参数，如流体动力学，添加剂等在织构形成中起着首要作用。图11-8是在镍电镀时，晶体学织构与电流密度和pH值之间的关系图（Amblard等，1979)。

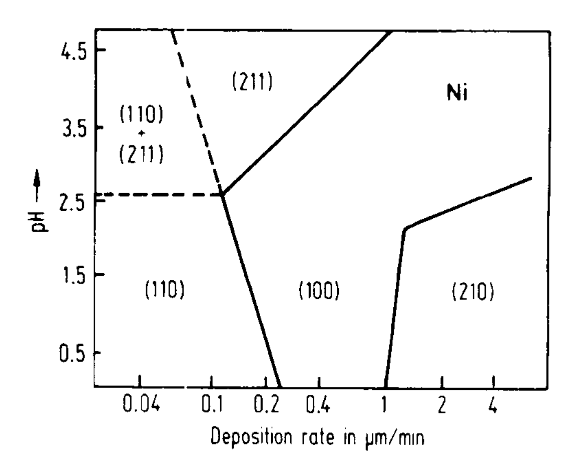



图11-8 镍镀层织构稳定性图（Amblard等，1979)

·p.496·

在薄电镀层中，基体材料的表面条件也是影响织构发展的重要因素。图11-9示出了镍镀层随厚度增加其织构的变化。例如在电解抛光黄铜基体表面，最初的镍镀层以外延方式生长，因此其晶体学织构是基体结构的复制，在机械抛光基体表面上，界面晶体错配太大以致阻碍了外延生长的进行。以上述试验数据为基础，可以将一个给定的镀层

结构作为不同工艺参数的复杂函数，从而可确定这一晶体学织构的稳定区间，但是织构对工艺参数的高度敏感性也成为电镀工艺一种重要的控制问题（可见本书第10章10.1.3节）。

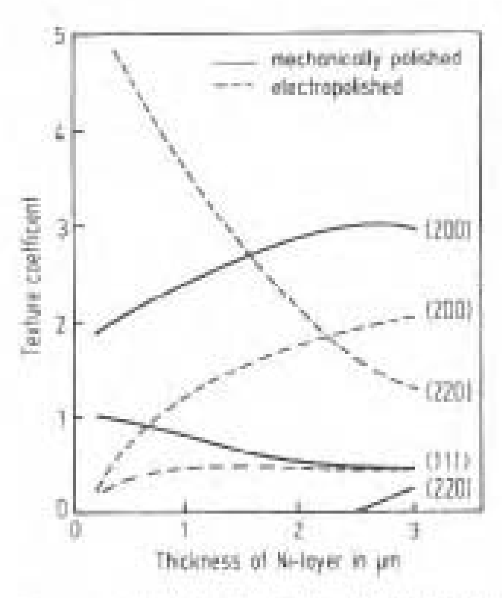



图11-9 基体表面处理方式对镍镀层织构发展的影响（Roos等，1987）

### 11.3.2 镀层的内应力

内应力是电镀层的固有性能之一，其符号及数值大小与所选择的电镀条件下镀层的组成有很大关系。有时镀层中这种内应力的出现是很有害的，例如它能使电铸件变形，使镀层产生裂纹（见图11-10）或引起镀层与基体结合不牢产生起泡或脱层。在这里将叙述镀层内应力的起因及内应力测量的基本方法。

对于电镀层内应力的起源，现有不同的理论给出了不同的解释，但都是真实应力的部分起因，例如电镀内应力的起源与阴极表面原子氢的吸附以及反应的分子氢的脱附析出有关；主要由于电解液条件的改变引起的外来物质及杂质共沉积会导致很复杂的内应力；另一个原因是与电沉积自身形成过程的驱动力有关：阳离子在阴极的还原需要一定的外界能量输入，其中部分能量在镀层生长时以缺陷的形式存在于晶格之中。图11-11清晰地给出了无添加剂的镍金镀层的内应力与施镀条件关系（De Doncker等，1984）。电流密度增加时，内应力从压应力向拉应力逐渐转变，但在每个电流密度区间镀层形貌结构几乎保持不变。内应力导致的另一个结果是当时效或加热时，镀层结构发生转变。镀层的内应力与一系列相关的参数有关，如基体材料的结构、表面条件、被镀材料性能以及镀液组成和电解条件。

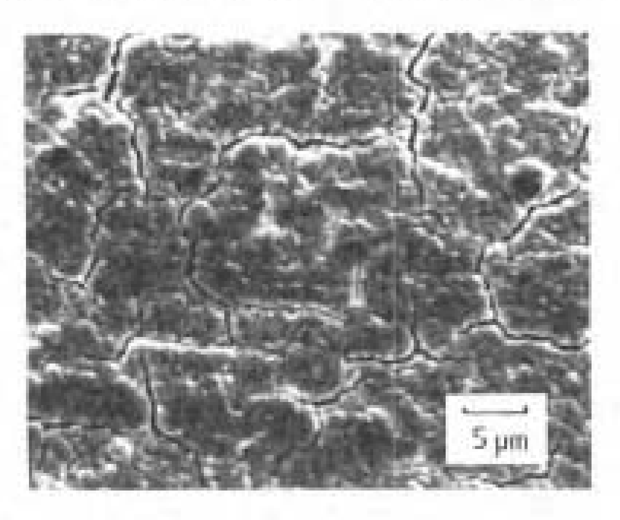



图11-10 Zn-Ni电镀层的微裂纹

·p.497·

薄镀层内应力可以通过测量镀件的宏观形变或用X射线衍射无损检测技术测量。最容易的方法就是在电镀时使用一个柔软阴极。一个细长的条状阴极当受到其上电镀层内应力的作用时就会发生形变，这样应力就可通过阴极材料的挠度计算出来，这就是Brenner-Senderoff使用收缩测量仪的原理（Brenner和Senderoff，1949），或通过阴极材料的延伸率计算出来。使用Brenner-Senderoff收缩仪，已知厚度的镀层的平均应力可以通过镀后螺旋金属片的挠度计算出来。

镀层最外层的应力可以通过镀这一薄层时整个镀层的附加挠度计算得到，因为此时的附加挠度只可能由最外一层的应力来决定。内层镀层的应力分布也不再受到这一附加层的影响。图11-12表示用这种方法测得的Watts镍镀层在不同电流密度下的平均应力

分布，每条平均应力与镀层厚度关系曲线都随厚度增加逐渐减小至一平坦区，这时的应力是与镀层的本征内应力相对应的。一般来说电镀时可以用这种方法确定其镀层内应力，这也成为常用的应力原位控制方法。这一技术使用的主要障碍从图 11-12 可见是需要厚镀层，任何一种外推至薄层的方法都是危险的。

·p.498·

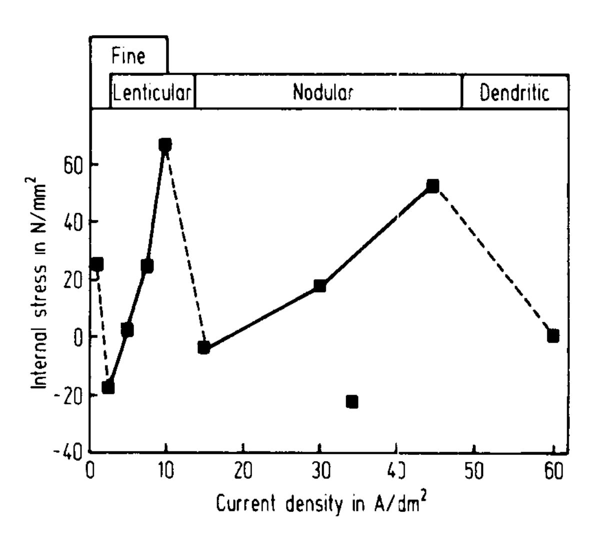



图 11-11　不同电流密度条件下，无添加剂硬金镀层内应力（自 De Doncker 等，1984）正值为拉应力

于是，X 射线衍射技术的发展为此提供了一个很好的前景，尽管 X 射线衍射技术不可能用于现场测量。这种方法是通过镀层晶体的晶面间距的改变而计算得到的，即根据 Bragg 定律而得的 $\sin^2\Psi$ 方法，它表明如果是双轴应力状态（即应力垂直于镀层表面的分量为零），且所测材料为各向同性的晶体学结构，在给定的方向上晶面间距与衍射角正弦值的平方成线性关系。测量时要求有垂直于表面方向及其它任意的一个倾斜角度下的衍射特征以确定表面任意方位角的应力值，实验时需要作出多次衍射测量以确定应力的大小及方向，更详细的处理方法，读者可参考教科书（Barret 和 Massalski，1966）。

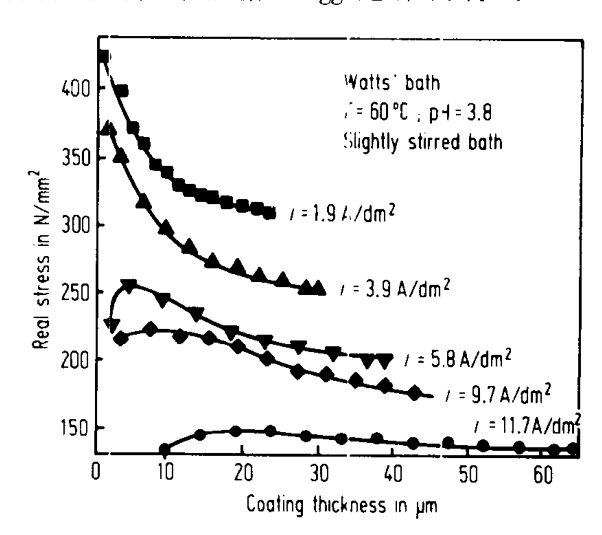



图 11-12　由 Brenner-Senderoff 应力收缩仪所测得的 Watts 镍镀层的应力状态

使用 X 射线方法测量内应力时如果出现三轴应力状态，应力梯度及织构和其它能够引起 $\sin^2\Psi$ 与点阵间距理想线性关系发生偏离的因素时，测量将可能是复杂而困难的（见图 11-13）。在上述这些情况下，科学家已发展了一些特殊的数值计算方法来计算内应力（Serruys，1988；Surruys 等，1987；De Buyser 等，1990）。需要强调的是，用 X 射线法计算的应力值是与其穿透深度相一致的厚度镀层上的平均内应力值，对于薄的或很薄的镀层，使用特殊的低角度衍射技术可以限制 X 射线的穿透深度。对 Watts 镍镀层（Watts 镍槽液由硫酸镍 + 氯化镍 + 硼酸组成），图 11-14 比较了同时使用收缩应力测量仪或 X 射线衍射技术测得的镀层内应力变化曲线。从总体上讲，用 $\sin^2\Psi$（X 射线）方法计算出的应力都具有更低的数值，这可能是由不同的原因造成的。镀层剥离系统从施镀到衍射测量时的应力松弛是其原因之一，另一原因是由于一般 X 射线衍射测量为室温下进行，与施镀温度有差别，由于镀层材料与基体材料的不同将诱发产生外加应力，当在不锈钢条上镀镍时，操作温度为 60℃，可以计算出由这种原因产生的应力至少为 10N/mm²。另一个因素就是测量

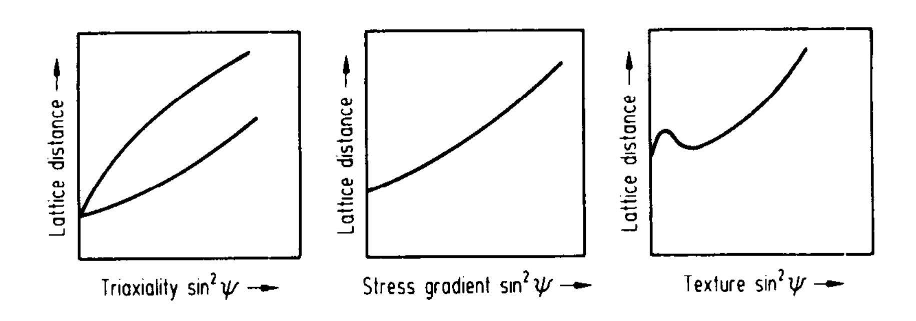



图 11-13 三轴应力、应力梯度及织构对 $\sin^2\Psi$-点阵距离线性关系的影响示意图

内应力时所用不同镀层厚度引起的差异，使用收缩仪时为厚镀层，而 X 射线衍射测量则为薄镀层。最后还应指出在 Brenner-Senderoff 技术中的条形基体应该没有特殊的晶体学织构，否则由于计算时使用的是无织构材料的杨氏弹性模量，将可能引起高达 30% 的误差（使用衍射仪测量内应力方法中，深入讨论材料结构的影响见第 10 章 10.3.7 节）。

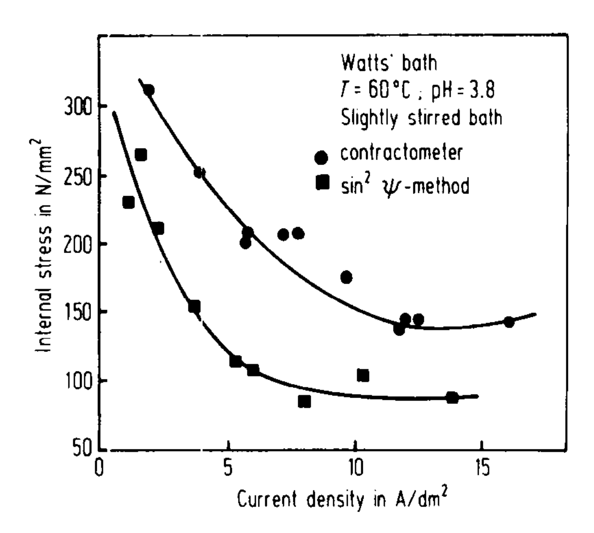



图 11-14 利用 Brenner-Senderoff 收缩仪及 X 射线衍射技术测得 Watts 镍内应力的比较

·p.499·

### 11.3.3 镀层的延性

将材料的延性定义为“一个材料承受大量的全面形变的能力”是相对容易理解的（Rogers，1967）。金属的延性并不只是一个单一的材料性能，而是材料的一个系统性能。它随着材料所受应力状态、样品的形状、标距长度、测试温度、应变速率及外部环境因素而变化（Dieter，1967）。大量深入的证据表明断裂不仅与材料承受的瞬间应力状态有关，还与外加应力的发展历史有关。

要理解电镀层在断裂前承受的塑性变形的程度，有必要用常规的方法测试镀层的延性，已经提出了一系列的方法测试镀层延性，这些方法是根据试样变形的方式决定的，如拉伸试验、弯曲试验、疲劳试验、液压或机械杯突试验。拉伸试验的主要问题在于样品制备及要求样品 25μm 薄的镀层及样品宽度方向上非均匀形变的处理较困难。因此，像 ASTM E345 和 E879 的标准试验方法没有实用性（Parente 和 Weil，1971），相应试验方

法的改进仍然是必需的。

在从基体上剥离下来的薄镀层上进行拉伸试验时，为防止处理及装配时的变形，要备有带有支架的犬骨状（dog-bone）样品（Kim 和 Weil，1987），在拉伸试验条件下对延性均匀的铜箔而言，测得结果的相对分散性，即标准偏差除以平均延性值高达 15%，弯曲试验及低频疲劳试验一般认为重现性差，因而很少用于做定量测试。

杯突试验实际上是一个双轴向拉伸试验，薄膜的强度和延性都可由其确定。这种试验是将剥离的镀层紧紧夹在一个开放容器的口部，通过液压圆周膨胀压力或相应的压头施加力于试验样品上（图 11-15）。

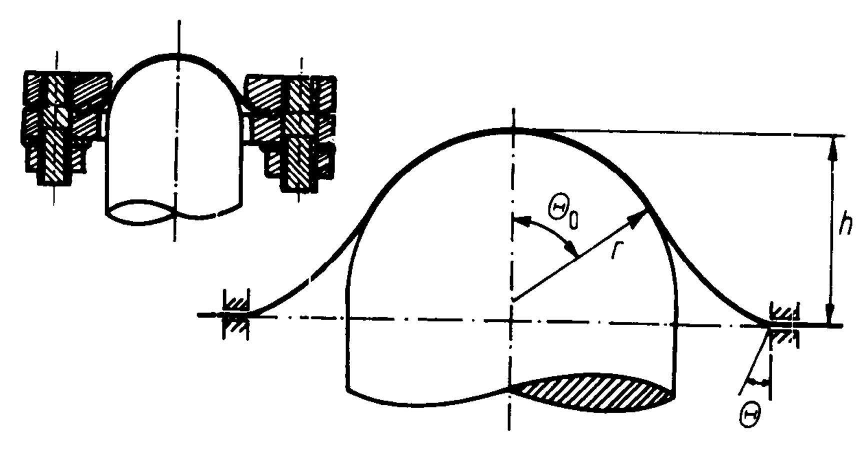



图 11-15 杯突试验示意图

杯突试验较其它单向拉伸试验具有一些优点，即试样制备更简单，对中性更易实现，且试验对镀层周边缺陷敏感性降低。由于实验设置的因素，这种试验方法的结果对延性铜箔而言相对分散性低 3%（Xingpu，1990）。但杯突试验由于夹紧工艺的限制。对脆性材料不太合适，而且难以控制应变速率，也不可能得到材料在特定晶体学取向上的机械性能。然而，杯突试验在研究无电解及电解镀层性能时，已被证明是非常有用的且有多种用途（Nakahara 等，1987）。由于测试能够达到很低的标准偏差，这一技术非常适合于各种商业镀层工艺比较或用于监测由于镀液老化引起的延性损失（Rolff，1987）。关于杯突试验，需要指出的是其可行的先决条件是要求严格控制试验几何条件，用机械杯突试验机测得的延性值还依赖于膜厚。因此不同样品延性的比较必须要研究测试一系列的固定厚度的样品，这一事项对单向应力及双向拉伸试验方法都是应该注意的。

·p.500·

在过去几年内，大量的文献充分证明了镀层延性、结构特征及其工艺参数之间存在着一定的关系。这里以电镀铜为例，说明这种关系（Xingpu，1990）。从酸性硫酸铜镀液中镀得 25μm 厚的铜被镀在旋转圆盘电极上。

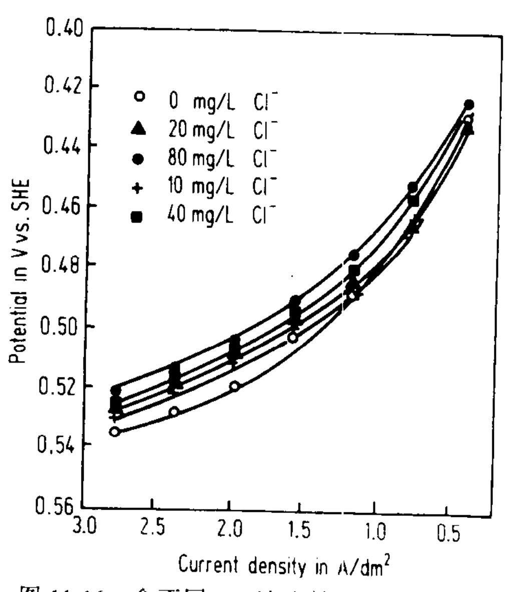



图 11-16 含不同 $Cl^-$ 浓度镀液的电化学阴极极化曲线

通过严密记录的极化曲线法研究了氯离子、温度及不同基体的预处理状态的影响。极化曲线是一种有趣的具有指纹识别性的信息源，它们给出了施镀工艺参数对阴极表面电化学还原过程的影响作用。图 11-16 给出了当 $Cl^-$ 高达 80ppm 时，对阴极极化过程的影响。

·p.501·

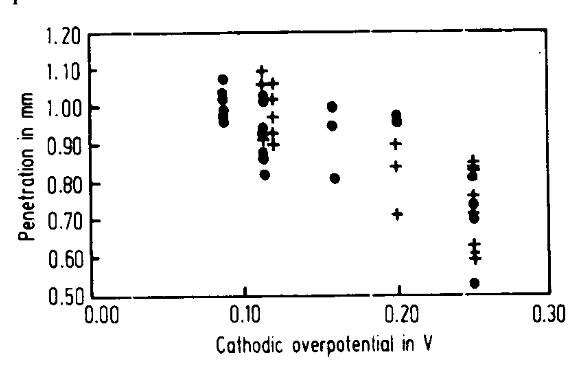



图 11-17　20μm 铜镀层延性与其沉积超电势关系图

这就意味着在实际中电流密度相同时，镀液中 $Cl^-$ 浓度不同，则会导致铜沉积是在不同的超电势下进行。在机械伸展试验机上测量了这些从基体材料上剥离的铜镀层的延性，并且以压头在封压模具中深入的深度为延性标度。另外一组 25μm 厚的铜电镀层在另外一种通过活性碳预处理的镀液中沉积，沉积超电势是经过选择并固定的。如果将镀层延性与其相应镀层沉积超电势作图（见图 11-17），很显然可以看出沉积超电势对镀层延性的重要影响作用。低的沉积超电势似乎是优化铜镀层延性的一种方式。

为了深入理解镀层延性对超电势的依存关系，应该记住的是铜离子还原沉积的驱动力是超电势，这种超电势的大小程度会大大决定电镀沉积层的生长过程，晶体学织构测量就是确定镀层生长方式的方便方法。通过记录 4 个最强衍射峰强度就可计算得到织构的信息。从图 11-18 中很清楚地看到在高超电势时可以得到很强的（220）织构。择优织构的出现可以用于解释镀层低延性的原因。更多详细的有关材料织构的信息情况可以包括在材料取向分布函数中（见第 10 章 10.2.3 节），使用取向分布函数还可计算出材料屈服轨迹（Van Houtte，1987）。

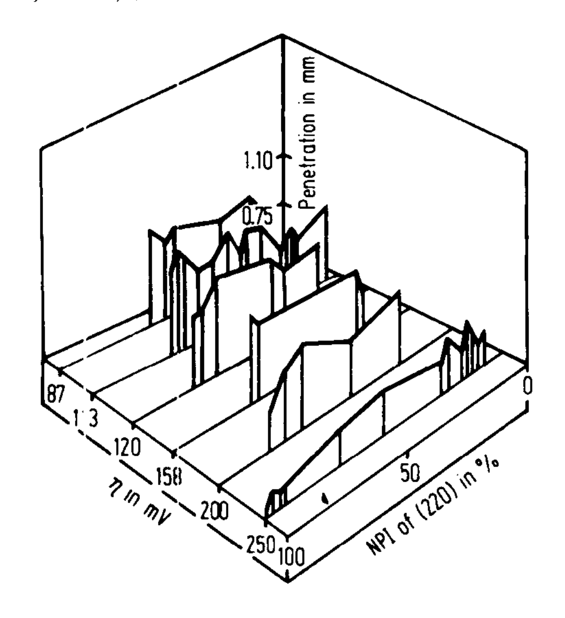



图 11-18　电镀超电势、（220）晶面归一化衍射峰强度及镀层延性关系图

图 11-19 是一个具有典型（220）织构的电镀铜样品的屈服轨迹。应力比即平面应

变流变应力（$\sigma_p$）与平行于镀层表面的平衡的双轴应变流变应力（$\sigma_b$）之比（$\rho^*$），可由屈服轨迹计算出来并且能与材料的延性相关联。Barlat 理论（Barlat，1987）证明在双轴应变条件下，材料变形能力随应力比而增加。图 11-20 表明事实上铜电镀层的延性与应力比之间的这种关系是存在的，类似的研究在其它系统如黄铜基体上电镀 Pd-Ni 层的情况也有过报道（Van Vooren，1989）。

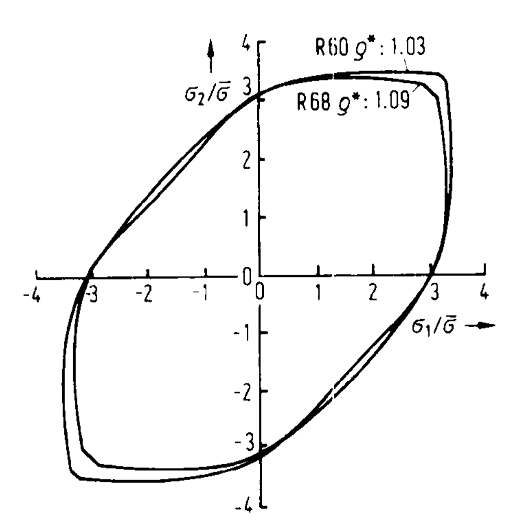



图 11-19　由 ODF 计算出的具有（220）织构（$R_{60}$）及（111）织构（$R_{68}$）样品的典型屈服轨迹（$\bar{\sigma}$ 是有效应力）

延性与材料结构性质的依赖性不只限于晶体学织构差别，还表现得更为复杂一些，正如图 11-20，将铜镀层按粗糙度因子 $\alpha'$ 分为两组，光滑镀层将具有更高的延性。这一因子被定义为镀层平均粗糙度 $R_a$ 与镀层厚度的比值。

·p.502·

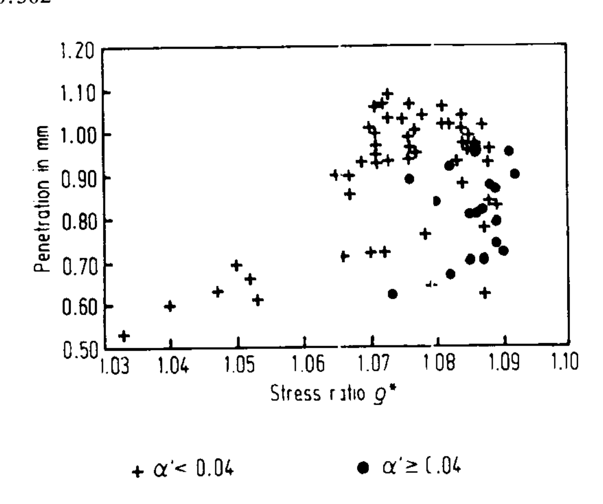



图 11-20　两种不同粗糙度样品的打压杯突试验压入深度与应力比 $\rho^*$ 关系图

晶粒尺寸或者说晶胞的尺寸是另一个能影响镀层延性的结构因子，一项有趣的试验证明了这一点。就是在无添加剂的酸性硫酸铜镀液中镀铜，其中一组基体为 ABS 塑料上的无电解铜，具有较细的晶粒；而另一组为粗大晶粒的铜基体。在相同的沉积条件下，由于处延沉积作用无电解铜基体上的铜镀层晶粒尺寸为细晶（0.5—2μm），而在铜基体上则获得了大晶粒镀层（10—40μm 粒径），而大、小晶粒铜镀层的延性分别为 1% 和 16%（Nakahara 等，1987）。

最后，还应注意测试方式的不同也会影响延性测量结果，与基材结合在一起的镀层，将具有与从基体上剥离下来的镀层完全不同的变形形式。因此有报道称，与基体结合在一起的镍镀层具有 12% 的延性，而从基体上剥离后镍镀层的延性只为 1%—2%（Vatakhov 和 Weil，1990）。

上述范例表明了电镀层的延性与工艺参数如超电势及镀层结构特征如织构、晶粒尺寸、表面粗糙度等的关系。这些参数与镀层延性的相互作用的复杂性可以从 $Cl^-$ 离子对铜镀层延性的影响得到说明。酸性硫酸盐镀铜溶液中低浓度的 $Cl^-$ 离子不仅是作为一种去极化剂和整平剂，这对得到较好延性是有益的；而且还会加强晶体学择优织构，引起延性的降低。另一方面过高浓度的 $Cl^-$ 离子会导致铜镀层中针孔的形成，以致镀层的延性大大降低。

·p.503·

总体来说，应该强调为了真正控制镀层延性，还必须深入研究与镀层结构特征有关的过程。

### 11.3.4 镀层的孔隙率

对功能和装饰性电镀层存在的一个共同问题是镀层孔隙，使基体材料有一定面积不能覆盖。因此，电镀层的孔隙率对其质量和耐久性具有决定性的作用。有关镀层孔隙产生原因及孔隙程度也是镀层技术中一个重要的参量。根据以往大量有关研究，孔隙可分为夹杂性孔隙及结晶学孔隙。

夹杂性孔隙（Leeds，1969）是由于在沉积初期基材表面某些小面积范围内金属沉积不能发生造成的，即使后续的沉积具有一定桥接覆盖作用，这样的小面积也会孔隙核心，也叫孔隙母体。基体表面的非金属夹杂物，如氧化物或硫化物，轧制铁鳞，粘着磨料、油污和灰尘，另一种孔隙母体为基体表面的微孔。电沉积不会在这些孔隙母体上形成，这或是由于这些母体的导电性不好，或是由于这些孔隙母体具有与洁净基体金属材料完全不同的电化学特征，因而具有完全不同的电极反应动力学特征，有利于另一些沉积副反应的发生如氢的析出等。

由于基体金属或电解参数引起的结构缺陷产生的孔隙称做结晶学孔隙，这种情况下伪同晶现象及外延生长可能使部分镀层与基体失去良好结合和共格。其中伪同晶现象是指镀层生长延续了基体材料晶界或微观几何特征；外延生长则是在镀层与基材界面上镀层沿基体晶格完全有序地生长。大量的研究和现场实践清楚地证实了基体的表面粗糙度（Garte，1966）、区域效应（Clarke 和 Leeds，1965）及基体金属预处理如机械磨光、化学及电化学抛光（Clarke 和 Chakrabarty，1970）对孔隙产生的作用。

区域化是对基体材料而言的，电镀前随着基体材料上的连续吸附层的迁移引起孔隙性的周期性变化。镀层加厚，基体材料通过伪同晶及外延的影响作用逐渐消失，于是镀层生长将只由电解液/镀层界面的电镀条件控制。实际上，电镀参数如镀液组成，电流密度、电流形式，镀液温度及搅拌也会对电镀层孔隙的形成产生巨大影响，因此，获得无孔隙镀层厚度将随电镀时使用无阻滞剂镀液及退火基体材料的最大值情况向使用光亮镀液及冷加工表面基体材料的情况而变化。

·p.504·

除了要了解孔隙的起因，更重要的任务是发展确定孔隙的方法。以下评述了测试薄金属镀层孔隙的方法。孔隙测试方法主要分为两类：

——孔隙检测试验：使得单个孔隙能通过肉眼或显微镜观察，用原位孔隙计数即可测得镀层孔隙，方法有照相法、自动放射滴定计、显微镜孔隙试验及腐蚀试验。照相法是将镀膜插入一个含有照相底片的相框，在膜的一侧照射，透过孔隙的光线将使底片曝光，冲洗后底片的黑点数就是薄膜中的孔隙数。自动放射滴定计方法是将电镀层镀于含有放射活性铁之上，于是镀层的孔隙将成为放射线通道，透过的放射线将使其上放置的照相底片曝光。腐蚀试验是基于镀件放置于腐蚀介质后，腐蚀介质通过孔隙与基材反应生成具有一定的易检验特征的腐蚀产物，明显的例子是对钢基体的铁锈指示剂法和对镀金铜材的二氧化硫法。

——孔隙率指数试验：是整个镀层孔隙特性的定量测量方法，包括气体渗漏法，化

学分析及电化学孔隙测试。气体渗漏装置（Ogburn 和 Benderley，1954）包括由两个分立的由电镀膜支承架连接在一起的真空系统，当充气或抽气时，两室内气体压力差的变化速率就是膜的渗漏（孔隙）特性的量度。在电化学技术中首先应区别开路电势，阳极电流和极化电阻测量，开路电势测量法是基于当基体/镀层呈二元电偶并由活化极化所控制时腐蚀电势与暴露基体面积分数的对数成线性关系（Mansfeld，1971）这一原理。

在阳极电流测量法中，被镀基体在某介质中被阳极极化，即基体较镀层更具活性。因此，被镀样品的电流大致正比于暴露的基体面积，这时电流就可以看成孔隙指数（Ehrhardt，1960）。

因此有很多技术用于测量电镀层孔隙，无论是单个孔隙或是孔隙指数上都是有效的。每种方法都有其自身的优点，但也存在一定的限制条件，还没有一种普遍合适的有效孔隙率测试方法。哪一种孔隙实验能够用于获得可靠数据，极大地依赖于所研究的镀层/基体系统、镀层厚度、孔隙率倾向、孔的尺度等等。因此有必要进行新试验方法的深入开发及原有试验方法的改进。

以下举例说明认真检测和研究在薄的晶态及非晶态镍电镀层中孔隙率将有利于发展薄膜无孔隙镀技术。

举例中使用了改进的阳极电流测量方法，即所谓库仑计孔隙试验（Roos 等，1990）。这里当基体镀有孔隙的镀层时，阳极极化消耗电量与无孔隙镀层消耗电量之间的差额正比于有孔镀层基体暴露面积，这种消耗电量差值可用于定量表达孔隙率，即孔隙指数。
·p.505·

由此可能建立镀层孔隙率与工艺参数之间的关系，这些工艺参数应与基体材料初始条件或所选择的施镀参数有关。图 11-21 为基体表面条件对 Watts 镍镀层孔隙率的影响

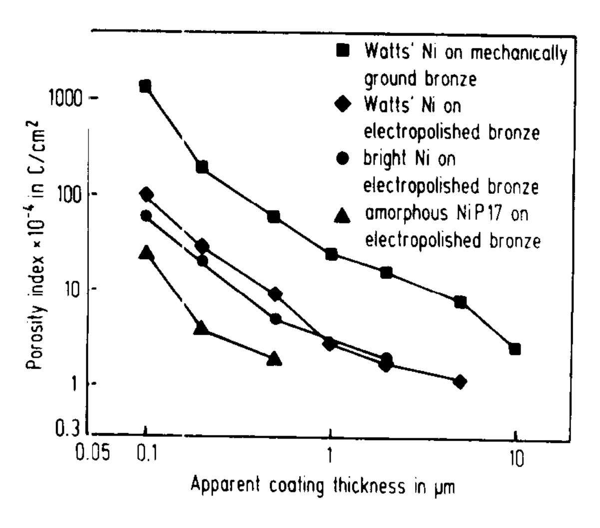
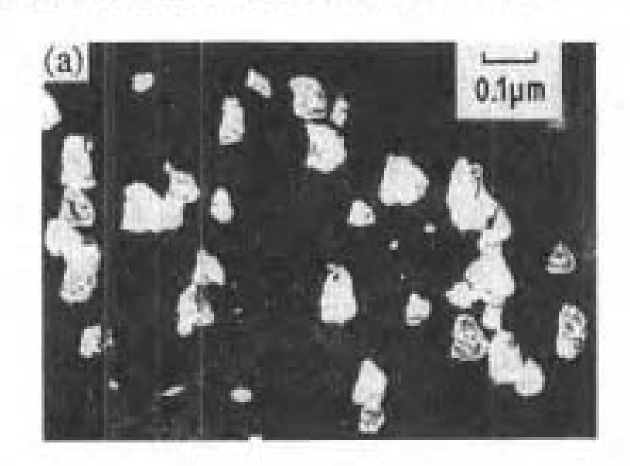



图 11-21 在机械或电抛光青铜基体表面镀层厚度不同对镍镀层孔隙率的影响

关系曲线。对电抛光基体（$R_a = 0.04\mu m$），当镀层厚度在 1—10$\mu$m 之间厚度增加时，镀层孔隙率急剧下降，厚度大于 10$\mu$m 时，电量消耗实际为常数，因此可以相信此时电抛光基体上的 Watts 镍层是无孔的。在粗糙基体如机械磨削表面（$R_a = 1.37\mu m$）。需要 20$\mu$m 厚的 Watts 镍镀层才可能获得与电抛光表面无孔镍镀层相当的电量消耗。图 11-21 也表明了光亮剂如糖精对降低镀层孔隙的有效作用曲线。

一般而言随着镀层厚度增加孔隙降低，这对非晶态的 Ni-P 电镀层也是有效的。而且用库仑计试验还显示当镀层厚度小于 10μm 时，相同厚度非晶 Ni-P 层较 Watts 镍层具有更低的孔隙。当厚度大于 1μm 时已经可以获得无孔的 Ni-P 镀层。在透射电镜中观察这些薄电镀层中的孔隙程度的一些结果示于图 11-22。显而易见，在非晶镀层中的孔隙远小于晶态镀层。在镀层沉积理论中有关镀层形核机理的叙述（Bockris 和 Damjanovic，



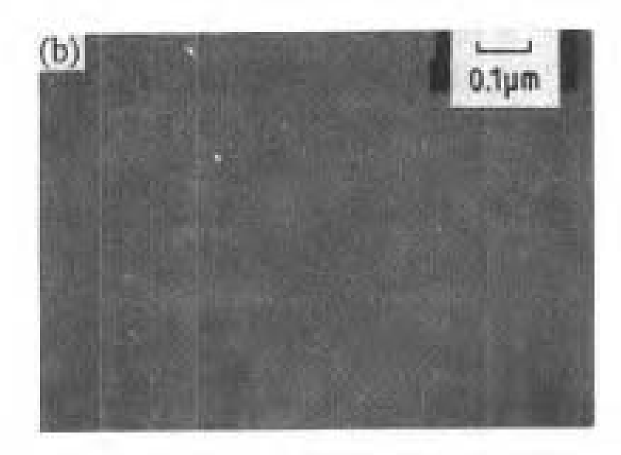




图 11-22　0.2μm 厚镀层的透射电镜明场相

（a）Watts 镍层；（b）非晶 Ni-P 镀层

1964），已经证明在电沉积中镀层形核有一个临界核半径。这一核心临界半径（$r_c$）可表达为：

· p.506 ·

$$r_c = \frac{\sqrt{3}\,d_0^2\gamma}{2k_B T\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)} \tag{11-23}$$

式中 $d_0$ 是晶核中原子间距，$\gamma$ 是晶核圆周单位长度上的边界能，$k_B$ 是玻尔兹曼常量，$T$ 为绝对温度，$C$ 及 $C_0$ 分别是在给定超电势及零超电势下电极表面阳离子浓度。在稳态条件下镀层表面阳离子浓度可表示如下（Damjanovic 和 Bockris，1963）：

$$C = C_0\exp\left(-\frac{zF\eta}{1000RT}\right) \tag{11-24}$$

式中，$z$ 是参与化学反应的电荷数，$F$ 为法拉第常数，$R$ 为气体常数，$\eta$ 是电镀时阴极活化超电势。

假设薄镀层的孔隙率与镀层形核临界半径成线性关系，于是有：

$$p = mr_c \tag{11-25}$$

式中，$p$ 是镀层孔隙率，$m$ 是常数，联合方程（11-23）及（11-25）得：

$$p = -\frac{10^3\sqrt{3}\,d_0^2\gamma N_a m}{2zF\eta} \tag{11-26}$$

式中，$N_a$ 是朗缪尔常数。由方程（11-26）可见，孔隙率的发展与活化超电势成倒数关系，这种作用也可从图 11-23 看到（Chonglun，1990），图中表明在不同电流密度下薄镀层使用库仑计孔隙测量的结果。

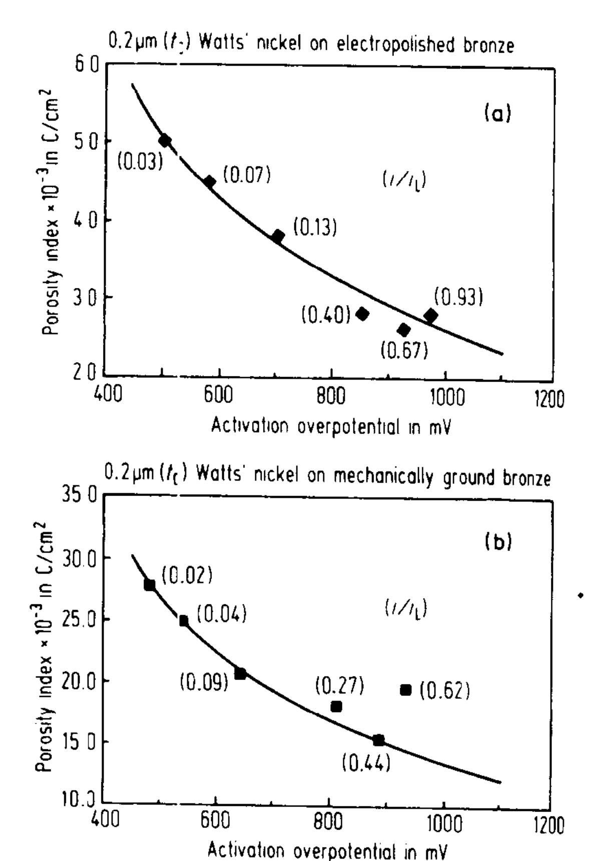



图 11-23 不同基体上 0.2μm Watts 镍电镀活化超电势与孔隙指数关系：
(a) 电抛光；(b) 机械抛光青铜基体

总的来说，虽然很久以前就已经认识到电镀层的孔隙率，如它依赖于基体材料表面条件及电镀工艺参数，对孔隙形成参数的相对重要性的深入了解还远远没有建立起来。深入开发更胜任的技术来测试薄镀层孔隙率将可能使在尽量小的厚度上就获得可控的无孔镀层新技术及技术最优化成为可能。

### 11.3.5 镀层的耐蚀与耐磨性

·p.507·

耐磨及抗腐蚀镀层的概念不仅在日常生活中应用，更是许多技术报道的主题。必须指出的是磨损及腐蚀抗力并非是材料的性能，而应是一个体系的性能。这一研究方向已得到了系统的发展，如摩擦学方面（Czichos，1978）就是这样，并且该研究还可为磨损

基本标准 DIN 50320（DIN 50320，1979）提供全面的理论原理。就磨损一词含义可定义为：固体物体由于机械作用如相互接触和其与固体、液体、气体对磨副的相对运动而使其表面质量不断损失的过程，这一定义表明一个事实，即磨损常常是不同结构部件或技术元件之间的相互作用的结果。图 11-24 中表示的摩擦学系统可产生这种相互作用。直接相关的部件和材料称做摩擦系统的组元，这些是组元（1）和（2），反应体，界面介质（3）及环境介质（4）。外部参数作用于摩擦系统，如载荷和相对运动速度就是操作条件决定的。磨损也是操作变量对摩擦系统结构作用的结果。操作变量的基体特征列举如下：运动的类别（冲击、滑动、滚压等）、运动的时间特性（连续、间断）、应力分布、速率、温度和时间。

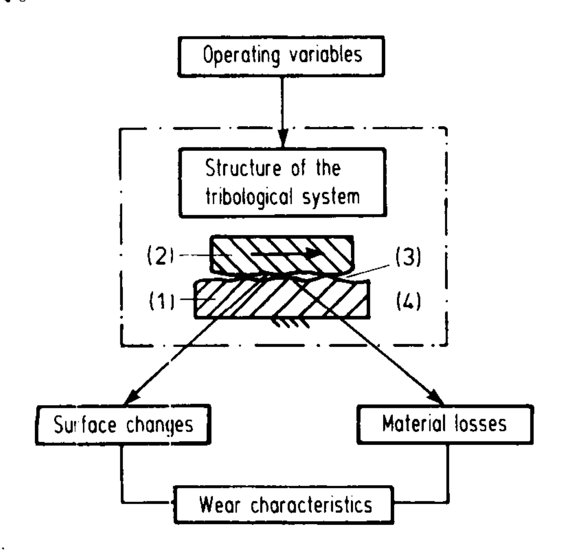



图 11-24　由 DIN 50320 描述的摩擦系统（1）和（2）为摩擦副；（3）界面介质；（4）环境介质

摩擦系统结构的确定需要大量的知识。图 11-24 给出的摩擦系四元素的清晰认识和鉴别与材料性能和几何特性有关。而且必须认识到界面上各元素之间的物理和化学作用，由此，提出了一些磨损的机制。已提出了 4 种完全不同的磨损机理（DIN 50320）：粘着磨损：即界面粘合的形成并不断破裂损失；磨粒磨损，通过硬粒子的微切削作用使表面物质磨损；表面疲劳及摩擦化学反应，即在磨擦副与界面介质间发生化学反应并有反应产物的形成。由此，在分析磨损问题时，需要收集大量的数据。就像在 DIN 50320 一样列表明确摩擦系统的情况，将会对清晰论述问题和磨损试验设计十分有益。

·p.508·

关于镀层结构的磨损试验，有两种不同的研究观点。第一个观点认为，镀层试验不管是不是通过一个标准试验方法，或者通过数值化方法，如失重（ASTM D4060-84，1984）或应用最大载荷（ASTM G83-89，1989）来鉴别其磨损抗力，如果能严格地控制试验过程，就可以得到可靠的可以比较的结果并且可对不同材料分类。但是大家都很清楚这些试验结果很少能给出真实的分类及预测给定镀层在特定工业环境中的行为。事实上，这就要求对实际摩擦系统进行模拟，这就是第二种观点。根据磨损过程的复杂性，已经提出大量的有关模拟试验方法，已报道的就有 100 多种摩擦试验装置（Benzing，1973）。

从图 11-24 还应注意，对磨损试验和试验过程的讨论至少还需了解镀层及镀层/基体界面的特征。首先，镀层与基体的良好结合是必需的。在耐磨损应用时，还需要对表面进行合适的预处理。在大多数情况下，基体表面粗糙度起着非常重要的作用，因为它直接影响镀层的形貌、表面特征等。尤其是在循环或冲击载荷作用下，基体和镀层材料在化学和机械性能上的良好匹配，有利于得到更好的性能。有时要用到多层镀层，如电镀镍与电镀铬双层体系、无电解镍与电镀铬体系或含有微裂纹铬及其底部的韧性无孔低硬度的铬镀层双层体系等，其中最后一层应在高温或使用脉冲电流的镀铬槽中进行。这样铬镀层的差别从图 11-25 中可以看到。当应用于高载荷条件，要求一定机械强度的基体的选择是一个前提条件，这样加载元件的变形就不会影响含裂纹的镀层。

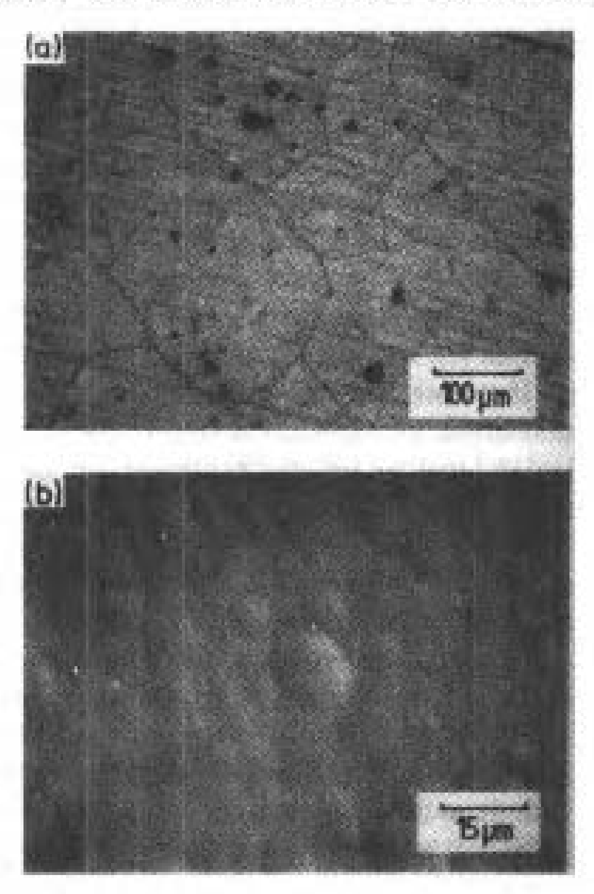



图 11-25　铬镀层结构：镀液操作条件（a）55℃及 60A/dm²；（b）70℃及 100A/dm²

一个明显的例子说明了磨损行为如何依赖于镀层的结构性能，这些将在 11.4.12 节中深入讨论，它将讨论钴硬化的金镀层作为电子接插件的表层时，是如何得到最优化磨损性能的。

·p.509·

腐蚀常常是指材料与环境物质发生化学或电化学反应而产生的变质作用。由这一定义，腐蚀系统的特征明显可见，与磨损问题一样，研究腐蚀问题也要求了解腐蚀中的要素，即腐蚀系统的结构、操作变量及腐蚀机理。如果系统设计好，试验过程就可以模拟实际的腐蚀过程及评估不同镀层材料的腐蚀行为。令人遗憾的是没有一个像磨损标准 DIN 一样的被广泛接受的标准。相反，很多标准腐蚀试验过程是有效的，尤其是镀层系

统（ASTM B117-85，1985；DIN-Taschenbuch 175，1989）。这意味着对任一应用都应认真选择合适的试验过程。

关于腐蚀抗力，电镀层按其与基体材料相比的贵或贱来区别。属于哪一种情况可以从表 11-1 的金属电极电势序中粗略地了解到。必须强调的是，一种镀层在一种环境中对基体而言是阳极性的，但在另一环境中可能成为阴极性镀层。而环境自身也可能在变化，使镀层表面由一般状态变为划痕、孔洞或裂纹表面上的另一状态。

**表 11-1 相对 SHE（$T=298.15K$）的金属标准电极电势序**

| 电极 | $E_0$（V） | 电极反应 |
|---|---|---|
| $Au^{++}/Au$ | +1.35 | $Au^{++}+2e^- \to Au$ |
| $Ag^+/Ag$ | +0.80 | $Ag^+ + e^- \to Ag$ |
| $Cu^{++}/Cu$ | +0.34 | $Cu^{++}+2e^- \to Cu$ |
| $H^+/H_2$ | 0.00 | $H^+ + e^- \to 1/2H_2$ |
| $Pb^{++}/Pb$ | −0.12 | $Pb^{++}+2e^- \to Pb$ |
| $Sn^{++}/Sn$ | −0.14 | $Sn^{++}+2e^- \to Sn$ |
| $Ni^{++}/Ni$ | −0.24 | $Ni^{++}+2e^- \to Ni$ |
| $Fe^{++}/Fe$ | −0.44 | $Fe^{++}+2e^- \to Fe$ |
| $Cr^{+++}/Cr$ | −0.60 | $Cr^{+++}+3e^- \to Cr$ |
| $Zn^{++}/Zn$ | −0.76 | $Zn^{++}+2e^- \to Zn$ |
| $Al^{+++}/Al$ | −1.67 | $Al^{+++}+3e^- \to Al$ |
| $Mg^{++}/Mg$ | −2.39 | $Mg^{++}+2e^- \to Mg$ |
| $Na^+/Na$ | −2.71 | $Na^+ + e^- \to Na$ |

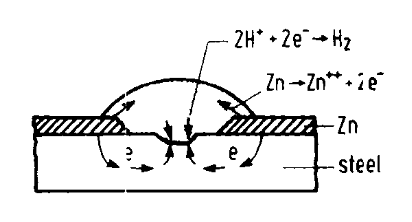


图 11-26 镀锌钢腐蚀原理图

在大气条件下，锌或镉对钢具有阴极防护作用（图 11-26），这时其防护质量强烈地依赖于镀层厚度，防护镀层自身的腐蚀抗力和其形成自修复表面膜的能力。如果是阳极防护，在环境与基体之间必须形成真正的屏蔽层，主要要求在它们之间插入更耐腐蚀的镀层，于是对镀层的首要要求就是它具有腐蚀环境中作为屏蔽层的能力。其次，镀层必须是无孔和无裂纹的，这要求镀层在实际使用过程中必须保持这一状态，因此，这种镀层必须具有一定的延性以承受由于热膨胀或机械作用引起的变形。孔隙率及延性与工艺参数的关系，已在 11.3.3 节和 11.4.4 节讨论过，对更深入的内容，包括在特定环境中腐蚀抗力的本质，感兴趣的读者可选择这方面主题的阅读材料（Metals Handbook，1987）。

·p.510·

作为研究，在这里只讨论电镀铬。铬对大气腐蚀具有很强的抗力，但它在盐酸或碱溶液中会溶解，从 Pourbaix 图上也能知道这一点（参见 11.2.4 节）。其抗腐蚀性与表面形成非晶态的氧化物膜有关，这种非晶态氧化物能很好地防护电负性金属。电镀铬主要有三个方面的应用，这就是 TFS 或无锡钢包装装饰性镀层和要求高耐磨耐蚀性零件防护。

低于 0.05μm 厚的铬镀层可用于薄钢板的包装，这种无锡薄钢板上的铬镀层还需进一步氧化或补充有机涂层。第二种应用是装饰性镀铬，它一般是以电镀镍层作为底层，大约 0.5μm 厚的铬镀层用作防擦及防变色镀层，具有光亮性。这时的耐蚀性主要依赖于底层镍层，因为铬镀层自身在这种厚度上不仅多孔，而且有进一步裂开的倾向。通过使用具有更多孔隙或裂纹的微间断镀铬层，从而使镀层表面的腐蚀电流分布更加均匀，而每个孔隙或裂纹上的阳极电流密度降至最小。

微裂纹铬可以通过向镀铬液中加入添加剂以提高其镀层内应力或在其底层镀上高应力镍来诱导铬层产生多而均匀的微裂纹。微孔铬是在含有光亮镍的双层镍表面再镀一层极薄的含有众多细小非导体颗粒的镍层（镍封——译者注）上镀铬的结果，这一含颗粒镍镀层的形成就是所谓的复合电镀，将在 11.4.2 节中详细讨论。这种情况下得到镀铬层孔隙密度达 8000—16 000 个孔/$cm^2$（Löwenheim，1974），铬也可电镀至 2.5μm 以上的较大厚度。

·p.511·

镀铬的基础镀液的组成为：250g/L $CrO_3$ 及 2.5g/L $H_2SO_4$。以磨损体积（$V$）来表达的铬镀层的耐磨粒磨损性能与施镀工艺参数如温度及电流密度关系见图 11-27（Morisset，

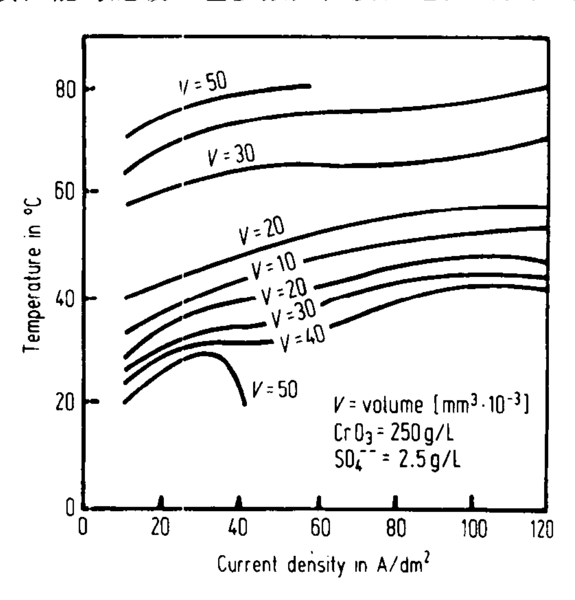



图 11-27　不同温度及电流密度下铬镀层耐磨性

（Morisset，1982：引自 CE-TIM）

1982），其在结构上的差异可见图 11-25，从这一图可见，无孔铬层可用于耐蚀性的防护屏蔽层，相反，微裂纹铬层，如含 400 个裂纹/$cm^2$ 镀层可用于完全润滑的耐磨性镀层。事实上，铬镀层的湿润能力很差，通过引入微裂纹，由于裂纹的毛细效应，大大提高了镀层的湿润性，并且能够使润滑剂在整个表面上均匀分布，像活塞配件就可通过这种方式达到很好的抗磨损性能。另外一种能够与铬镀层相媲美常用于代替铬镀层的就是无电解镀镍，铬镀层使用的主要问题是镀铬液的宏观分散能力很差。宏观分散能力是指当阴极宏观分布不规则时，镀液在阴极还原沉积均匀性的能力。无电解镀镍是基于不同类型的自催化反应而形成的，无论基体表面形貌多复杂，由此得到镀层都十分均匀，这种镀层工艺将在 11.4.4 节中详细讨论。

## 11.4 合金电沉积材料及工艺进展

### 11.4.1 合金电镀

从水溶液中不同元素能够共同沉积的可能性是合金电镀的基础。过去十年电镀技术的主要发展是伴随着电子及自动化工业的发展而发展，同时也与这些技术应用如电子接触器、印刷电路技术、薄膜技术、钢板的耐久及耐蚀性相关的发展有关，新的工艺及在线控制技术的发展已经可以获得高标准镀层，并能满足大量生产与环境处理的协调发展需要。合金电镀在目前电镀技术的发展中正引起人们越来越多的兴趣。

一个多世纪以来，合金电镀一直受到金属精饰工作者的重视，从学术杂志上看，人们可以发现，已报道过几百种电镀合金系统及部分专利。从“合金”定义的广义上讲，电镀合金可分为几大类：

I 类：镀层是从基体直至表面的一些连续的单金属层组成，典型的例子就是 Ni/Cr 镀层，表层铬镀在双层或三层镍上；以及底层镍/Ni-Pd/光亮硬金表面层等一般的组合镀层。通过附加热处理，引起界面扩散或镀层与基体元素的互扩散而形成合金化层。

II 类：镀层合金是直接从镀液中镀得，合金成分从基体表面开始就几乎是恒定不变的。例如，钢带表面的黄铜镀层，其用于提高钢与橡胶间的粘着性。钢板上用于防腐的 Zn-Ni 镀层，用于耐磨的钴硬化金属。通过附加的热处理使合金中相变并形成金属间化合物，例如，Ni-P 镀层热处理后可得到沉淀硬化效果。

Ⅲ类：通过第二相固体颗粒在以金属为基的镀层中共沉积而得到不同结构的镀层。例如，复合及包覆镀，像 $Ni-Al_2O_3$，Co-铬氧化物镀层。这一类合金镀层将单独在 11.4.2 节中讨论。

·p.512·

上述三类合金镀层沉积的机理是完全不同的，I 类镀层可以按常规纯金属的沉积机制解释

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M \tag{11-27}$$

其中及时的镀前处理即净化和活化表面，在镀层形核长大和最终牢固地结合上起着重要的作用。阴极电流与描述方程（11-27）反应驱动力的超电势有关。当全面考虑表面形貌及添加剂如光亮剂和去应力剂的效果时，超电势的类别，即电荷转移或浓差超电势就显得很重要。

对 II 类合金电镀，在相同的阴极超电势上必须有两种或多种元素的共沉积。最简单的情况是通过单一元素的极化曲线的加和就能够得到合金沉积的极化曲线（图 11-28）。但有时需要使用特殊的络合剂使共沉积元素在沉积电势互相靠近，或影响沉积元素在操作沉积电流下的极化行为。因此，实际上单一元素沉积极化曲线与合金沉积极化曲线的相对位置与图 11-28 的情况可能完全不同。从工程的观点看镀层组成与电镀条件的关系是最为重要的，由此可以将合金镀液分成 5 种不同的共沉积类型（图 11-29）（Brenner，1963）。常态镀液的情况是其沉积行为遵从于简单的电势和电流密度规律，包括正则共沉积：镀液含有简单离子且沉积过程受扩散控制；非正则共沉积：镀液一般含

有一种或多种元素的络合离子；平衡共沉积：其镀液中金属元素比例等于镀层中相应沉积元素的比例。非常态共沉积是指镀液中贵金属元素不能优先沉积的情况，如在异常沉积镀液中，由于差示极化或络合效应，使活泼元素反而优先沉积，而在诱导共沉积体系中一些不能在水溶液中单独沉积的元素也能以合金的形式沉积出来。

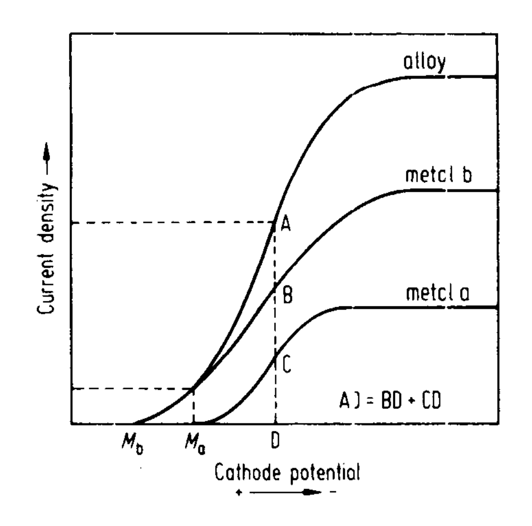



图 11-28　合金沉积极化曲线由单元素沉积极化曲线加和情况的示意图（Brenner，1963）

Metal a in deposit in %
Metal a in electrolyte in %
regular
irregular
equilibrium alloy depositions
anomalous
induced

图 11-29　不同类型合金电镀镀液与镀层组成关系

·p.513·

过去十年来，深入认识合金电沉积不同机制对于将电镀合金引入电镀市场是十分有益的，对已经工业化生产的众多合金镀体系的评述不是我们所关心的，这里只讨论合金电沉积两个十分重要的特殊现象，即流体力学对合金电镀的影响及基于电镀层-结构-功能关系的不可分离性的合金电镀工艺的优化。

11.4.1.1　镀液流体动力学的影响

合金电镀的深入发展似乎总与商业的介入及新型电镀技术如脉冲镀和高速镀的技术突破相联系。脉冲电镀通过作用于双电层组成，得到镀层更致密并使得合金镀层在整个厚度范围内成分更均匀。为了解决合金电镀过程中长期存在的问题，如镀层结构特征对电镀条件微小变化的强烈依赖性和有限的沉积速率，在电解槽中使用高速液流是非常具有吸引力的。近期在电子接触器上电镀的主要技术进步实际就与强化镀液流动有关，如图 11-30 所示（Roos 等，1986）。

·p.514·

但是，这种技术的引入需要对电镀工艺中流体动力学的影响有一个非常深入的认识。从本质上说，加强流动可以使大量的物质向电极表面迁移。因此，极限电流密度［见方程（11-18)］增加，可以允许更高的名义电流密度电镀并得到光滑镀层。传质及电势条件的有机控制将使电镀工艺同时具有高镀速和高选择性。

一些具有吸引力的高速电镀电解槽几何特征，如图 11-31 所示。对其中一些电解槽，如旋转圆盘电极（RDE）及圆柱电极（RCE），已经建立了完备的描述电极表面电势及浓度场的数学方程（Levich，1962；Gabe，1974）。对工业上更具吸引力的高速电解

| Electroplating process | Relative gold consumptions (%) | Rate of deposition (μm/min) |
| --- | --- | --- |
| Barrel-plating | 100 | 0.2 |
| partial immersion | 80 | 1.2 |
| spraying | 25 | 12 |
| selective spraying | 8 | 16 |

图 11-30 电接触器电镀技术近期进展示意图

槽，这些方程的求解还很困难，尽管已认识到一些重要的控制因素（Landau，1981），

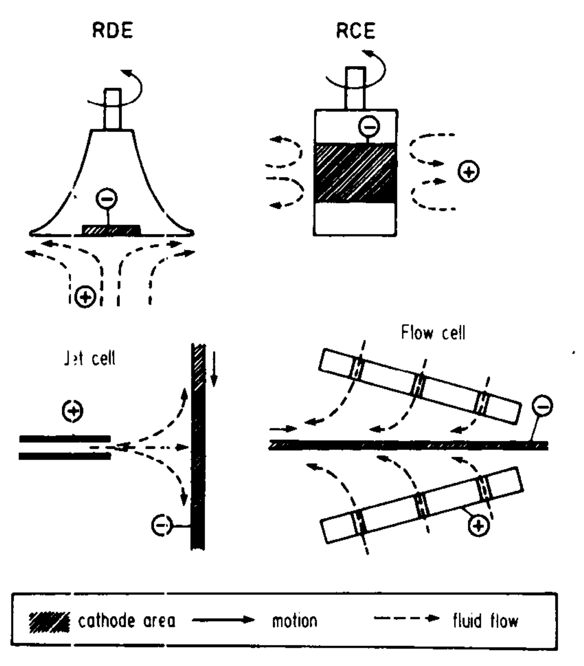



图 11-31 高流速条件下，一些有吸引力的电解槽几何示意图

并且由此简化了这些方程，得到一些有用的表述方程程序。因此可以通过计算机对电极表面的三维电流分布进行定量计算（Shih 和 Pickering，1987），如无因次弧形图，给出了一般化条件，在这一条件下，在浸入式或非浸入液体喷射式电解槽中（Alkire 和 Chen，1982）或圆形穿透孔式电解时（Alkire 和 Ju，1987），平坦电极表面都伴随高速电镀过

程。

在高传质条件下与合金电沉积相关的模型化理论还很有限，这主要是因为在此电镀条件下对金属间反应机理的理解有限。对在旋转电极表面上 Zn-Ni 合金的异常沉积，已经证明了一种在较宽工艺变化的范围内的理论沉积模型（Mathias 和 Chapman，1987）。试验表明，随电流密度的升高，镀层中镍的含量有一个最小值，一旦镀液流动加速，这一最小值将变得不明显。这里将讨论正则共沉积的 Cu-Ni 合金电镀对镀液流体力学特征影响。

人们一直对 Cu-Ni 合金电镀感兴趣，因为这种镀层可用于装饰，防污或防腐蚀。铜的电极电势为 +0.37V vs.SHE，比镍的电极电势高约 0.6V。因此，Cu-Ni 合金电镀必须使用络合剂，如柠檬酸。在无搅拌条件下典型 Hull 槽试片表观显示了获得不同表观 Cu-Ni 合金的电流密度范围（图 11-32）。任何强加的搅拌都会引起灰亮色 Ni 段的消失。当你记录下旋转圆柱电极的极化曲线时很明显地可以分析出这一变化的原因。

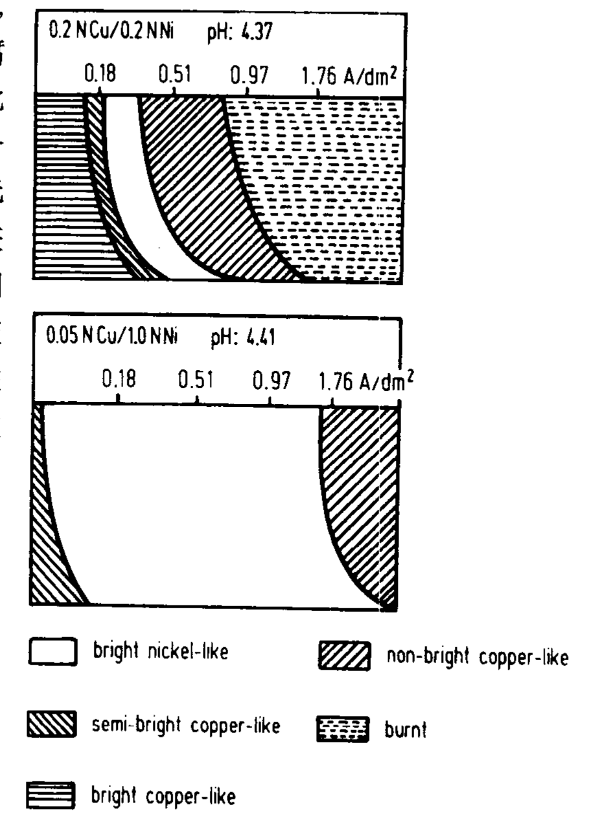



图 11-32 Hull 槽试片表观图。Cu-Ni 合金镀条件 20℃，无搅拌，含有 75g/L Na-Citrate

·p.515·

考虑到电极表面的传质现象（Gabe，1974），大家知道，在层流条件下对流传质不会发生在圆柱表面，而当增加旋转速度，首先会出现 Taylor 涡流，而进一步形成湍流，从而使电极表面的传质急剧增加，于是使镀液离子在电极表面具有一致的可及性。

图 11-33 是在旋转圆柱电极上记录的不同旋转速率时的极化曲线，从约 -0.05V vs. SHE 开始，铜离子在电极表面已开始还原。当使用低旋转速率时，随阴极电势降低，电流密度增加直至到达铜沉积的极限电流密度［见图 11-33（a）］。在 Hull 槽试片试验时，分别对应于光亮和半光亮类铜区（图 11-32）。在低的旋转速度下，一旦电势降低至镍的还原电势［见图 11-33（b）］，第二种明显是还原电流增加，由此形成了 Cu-Ni 合金镀层。在 Hull 槽试片上对应于光亮类镍区。进一步降低电势，氢将被还原并会使电极附近镀液搅拌得到更高的极限电流密度，又获得铜镀层，在 Hull 槽试片上，这对应于非光亮的类铜区，在高旋转速率下记录的极化曲线［见图 11-33（c）］，发现此时在测试电流范围内没有出现极限电流。

总而言之，在柠檬酸型镀液中，在高流速条件下不能得到 Cu-Ni 合金，除非大大降低贵金属元素在镀液中的相对浓度。

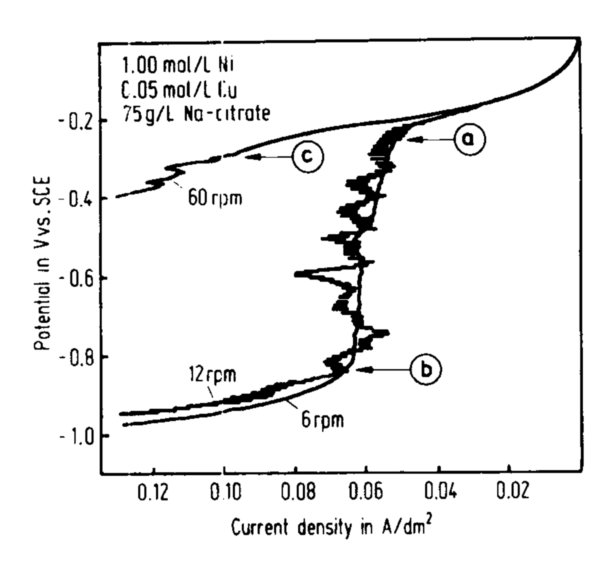



图 11-33 不同旋转速率下，Cu-Ni 柠檬酸镀液在 RCE 电极上记录的极化曲线

·p.516·

11.4.1.2 沉积参数的优化

在 11.3 节已说明电沉积参数与镀层结构性能之间的内在联系，在合金电镀中，很显然还存在这种内在关系，必须深入认识以利优化工艺过程。作为研究，以下讨论通过揭示电镀过程，镀层结构及功能性内在关系实现电接触头金镀层工艺优化过程。

由于纯金镀层不耐磨，因此希望提高金镀层的硬度，如通过加钴共沉积。近期研究表明（De Doncker 和 Vanhumbeeck，1985），钴可以是金属合金态沉积（$Co_m$）或以络合（$Co_k$）态沉积。后一种情况下的共沉积还包括钾、碳、氮、氧和氢共沉积。但钴硬化金镀层不一定是耐磨的，且也不一定会得到低的稳定接触电阻。在对电镀条件与镀层结构特征关系深入研究基础上（Roos 等，1987；Celis 等，1989）已经提出了一个定量的判据，有助于得到具有最佳耐磨性和接触电阻的硬金镀层。为了获得所要求的研究数据，对大量的试验条件进行了研究，包括从直流电流至脉冲电流，镀液中使用从低至高含量的钴盐和金盐，由低至高的电流密度和温度及在不同液流速度下，旋转圆盘电极镀和喷射电镀等。

镀层结构研究包括用扫描电镜进行形貌观察，X 射线衍射测试结构和内应力，用压痕式显微 Vickers 硬度计测量硬度等。钾含量用火焰发射光谱仪确定。以透射电镜确定合金晶粒尺寸。金属或配合态钴含量用差示脉冲极谱法测量。

至于功能性，耐磨性用轮盘式方法测量，热处理前后的接触电阻用 4 点电桥法测量。

从旋转圆盘电极和喷射电池电镀测试结果比较看，可得到如图 11-34 的结构框图。很显然超电势对镀层结构性能起主要的影响作用。观察到 3 种类型镀层。即：

——抗磨的钴硬化型金镀层，在磨损试验中具有稳定的低摩擦系数；

——具有高摩擦系数的钴硬化金镀层，易被卡死而磨损；

——具有中等摩擦系数的钴硬化金镀层，在磨损试验时其摩擦系数略有上升，易产生磨粒磨损。

| | 20μm | 3.6μm | 3.5μm | 3.4μm | 2.1μm |
|---|---|---|---|---|---|
| Morphology | Fine grained | Transition | Lenticular | Nodular | Dendritic |
| Appearance | Dull | Dull | Dull | Bright | Bright |
| Texture | [220]+[311] | Textureless or [111]+[311] | [111] | [111] | [220]+[311] |
| | Increasing overpotential → | | | | |

图 11-34　旋转圆盘电极上电镀钴硬化金层的结构特征

·p.517·

研究发现电镀条件或决定耐磨性的结构参数，即硬度和钾含量没有直接的相互联系。不管使用什么电镀条件，如图 11-35，只基于 3 种结构参数，即沉积配合物钴与金属钴的比例，内应力值及晶粒尺寸，就可能得到耐磨性的判据。由此图，要获得耐磨性

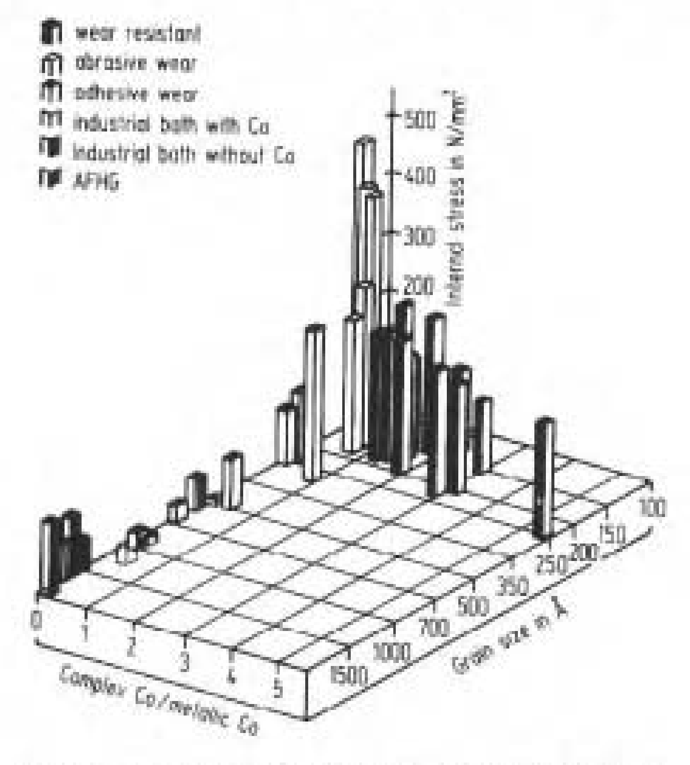



图 11-35　喷射电镀无钴和钴硬化金层结构性能与耐磨行为关系（Celis 等 1988）（AFHG = 无添加剂硬金镀液）

的钴硬化金镀层的先决条件是配合物与金属钴的比率大于 1，否则镀层易被卡住磨损或磨粒磨损，当考虑其它的相关结构时，$Co_k/Co_m$ 比与镀层磨损行为保持这种关系的原因就清楚了。只在两种情况下得到低的 $Co_k/Co_m$ 比：即镀层中 $Co_k$ 含量低或 $Co_m$ 含量高。不管使用什么电镀条件，具有高 $Co_n$ 含量的镀层除具有细的晶粒外，还具有高的内应力，这将使镀层脆化而加大磨粒磨损；另一方面低含量的 $Co_k$ 会得到大晶粒镀层，内应力小，这由于缺少用于络合钴的氰化物，使金属镀层具有高的延性和降低了耐摩擦性，易于被卡死磨损。

·p.518·

由此研究可以得出结论，即实际上是可能得到电解参数与相关结构性能的关系。这种关系为优化电镀参数获得需要的功能的镀层开辟了道路。对超电势作用的深入研究将会最终得到与使用镀液类型无关的工艺优化判据。

### 11.4.2 复合电镀

复合电镀是指将第二相颗粒悬浮在镀液中并能以可控的方式与金属一起共沉积，对这种技术在过去十多年的认识表明其有可能提供具有各种特殊性能的各类镀层。“共沉积”是在电镀技术中常用的术语，但其有不同的意义。在合金电镀中，“共沉积”表示在镀液中不同金属离子同时被电化学还原，如在黄铜电镀中 Cu 及 Zn 离子共沉积。“共沉积”也指镀液中的添加剂如去应力剂和光亮剂在镀层中的夹杂。络合物在镀层中的夹杂在一些论文中也被叫做共沉积，这也是具有高耐磨性钴硬化金镀层开发的基础。这些络合物是以胶粒形式出现，它是在金属电沉积过程中由于阴极附近局部 pH 值的升高而形成并夹杂于镀层中。

这里“共沉积”概念是指将小的固体微粒分散加入镀液并夹杂沉积过程。这些颗粒可以通过机械或化学方式悬浮于镀液中，当用化学方法悬浮时一般要求向镀液中加入适当的表面活性剂，机械悬浮可以用振动多孔底板或空气搅拌实现。图 11-36 是 Cu-SiC 复合镀层的典型形貌，图中 SiC 颗粒的平均粒径为 $3\mu m$。从技术观点看，两种电解技术可以得到颗粒共沉积，分别为包覆镀和复合镀。

在包覆电镀中，使用间隙剧烈机械搅拌镀液方式使粒子在间隙期内沉降并包覆在阴极沉积表面，这种技术的优点是，相对垂直粒子沉降方向放立的电极的复合镀工艺在镀层中能得到远远高得多的体积百分数的粒子共沉积，并且通过周期性控制溶液搅拌能得到层状的复合层。一个主要的限制是共沉积颗粒的含量强烈地依赖于阴极的形状，只适用于大致水平的平坦表面。

·p.519·

60 年代早期在一些特殊物质的电解共沉积时首先在实验室引起了人们的兴趣。此后进行了大量的研究和开发工作。近年来一些工业上感兴趣的复合电镀工艺已实现了工业应用。这里指出主要的 4 种感兴趣的应用领域，即：自润滑镀层，如银-石墨和 Ni-PTFE 复合镀层（Helle 和 Opschoor，1980）；分散强化镀层，如 $Cu\text{-}Al_2O_3$，含有碳化硅颗粒的抗磨损和抗氧化层或含氧化铬颗粒的钴镀层（Ruimi 和 Martinou，1989；Thoma，1985）及装饰性镀层，如缎面镍。

复合镀层的应用已从航空航天的高科技领域（其应用价格不是决定性因素），到一




图 11-36 Cu-SiC 复合镀层的 SEM 表面形貌

般的工业领域。另一个趋向是现在复合镀已从有限系统的应用，如轴上的选择性电镀到大量生产如现在正开发的汽车工业的钢板表面锌复合镀层（Kazumi 等，1987），这样的 $Zn\text{-}SiO_2$ 复合镀层较纯锌层具有更低的腐蚀速率，且与有机表面涂层具有更高的结合强度。对锌复合电镀的真实了解需要对工艺过程中不同现象的认识，如：电镀参量对共沉积微粒量的影响，电镀时微粒共沉积机理及与复合镀实践相关联的许多问题。所有这些都是成功获得高质量复合镀层并保证工业应用时能够重复生产所必要的。

11.4.2.1 固体及微胶囊颗粒电解共沉积

在常规水溶液电镀中，可以得到两类金属镀层，即纯金属或合金，能够被电解沉积的每种金属或合金都可作为电沉积复合镀层的基体。在这里有两点必须注意，首先，当合金电沉积时，若阴极附近有微粒出现沉积时，合金基体的成分可能与纯的合金镀时不同。其次，复合共沉积为得到那些难以直接从电沉积获得的合金提供了可能性。如不锈钢镀层，通过 Ni-Fe 镀层中共沉积 Cr 微粒并通过 Cr 的热扩散可以得到不锈钢镀层。

除了复合镀层基体金属（合金）可以选择外，还可以选择使用第二相，它可以是粉末或纤维形式，还应区分两类不同的粉末，即导电性和非导电性微粒。至于实际应用的微粒粒径，由于保持微粒在镀液中悬浮的实际问题，加入微粒粒径的上限约为 40μm。

选择合适的电解条件以获得优良性能的复合镀层是实际应用中的难题。主要原因之一是微粒与金属共沉积的机理还远未被理解，因此也就难以预测电解参数对共沉积的影响。尽管如此，从复合镀实践中一些有益的资料，能够得到有关重要的电镀参数对微粒电解共沉积含量的影响的规律（Celis 和 Roos，1984）。

·p.520·

图 11-37 是 4 个主要的电解参数的影响作用示意图。图中曲线的相对位置在理论上是由微粒特性及镀液组成共同决定的。因此，从硫酸盐镀铜溶液中的共沉积量较从氰化物镀铜溶液中的量少，而导电性微粒共沉积量较非导电性共沉积量大得多。大颗粒（单位嵌入颗粒）较小微粒得到高得多的体积百分比。在适当的离子化溶液中预处理微粒能

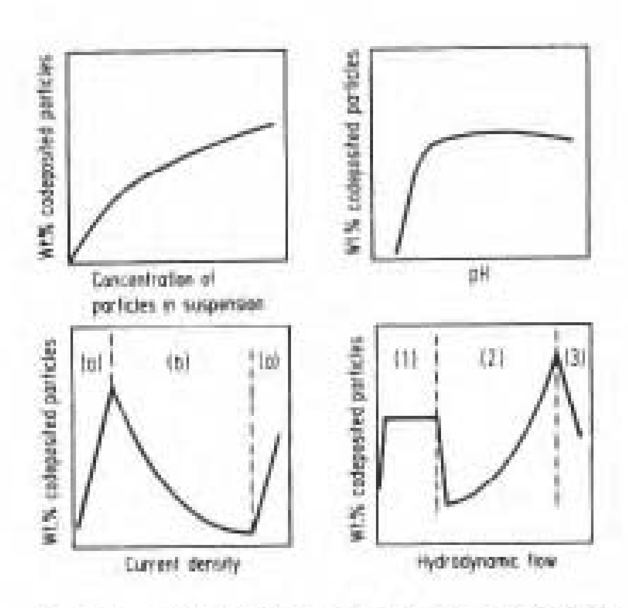



图 11-37　共沉积微粒含量与4种主要工艺参数关系示意图（a）电荷转移超电势；（b）浓差超电势；（1）层流；（2）层流-湍流过渡区；（3）湍流（Celis 和 Roos，1984）

够在很大程度上提高其共沉积量，向阴离子表面活性剂一般会减少甚至阻碍微粒的共沉积，而低 pH 值使质子（氢离子）会取代金属离子吸附在粒子表面。很少的几个共同规律之一，就是随着镀液中悬浮微粒数的增加，共沉积粒子含量增加。

作为结论，可以认为复合电镀时如果保持一些重要的电解条件，如局部电流密度、镀液组成和阴极表面的流速为常数，那么这一过程是具有重现性的，还应注意的是粒子与镀液的一些组分在老化或时效后有时可能会发生一些反应。

在不断发展的工业化使用的复合镀层中，最近又有了新的成员，这就是含液复合镀层的开发。这种含液相复合沉积是传统固体微粒共沉积的逻辑发展，同时为生产新的工程镀层提供可能。这种技术主要指含液微胶囊的共沉积(图 11-38)(Fransaer 等，1989)。微胶囊的制作是基于药理学中的凝聚技术。微胶囊是由被膜所包裹的液体芯所组成的，

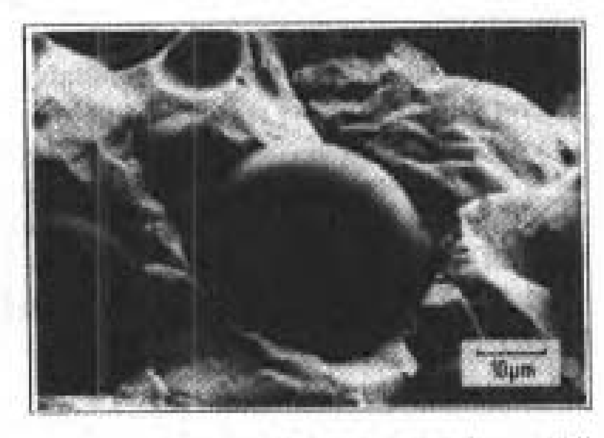



图 11-38　复合于铜基体中的含水微胶囊 SEM 形貌

其中液体可以是含有特殊添加剂的水溶液、有机溶剂甚至是油脂。能够成功地将各种微胶囊共沉积的先决条件是微胶囊在电镀条件下应是化学稳定的，同时其共沉积后应能承受住电镀层中的机械应力，液体芯外的包裹膜不一定含有导电材料但必须能被镀液所湿

润。

·p.521·

11.4.2.2 电解复合共沉积机理

在复合镀早期研究中，提出了三种可能的共沉积机理，即电泳、机械包覆及阴极表面的粒子吸附。对以电泳机制为主的理论，还没有得到可靠的证据，因为大多数电泳测量都是在稀溶液中进行，并将其结果危险地向高离子强度的电镀条件外推。考虑到通过 Van der Waals 吸附力作用，可能使单价阴离子在粒子表面吸附，其对共沉积的影响作用也被提出来（Tomaszewski 等，1969），例如铊离子会奇迹般地提高硫酸铜镀液中粒子共沉积量。已经收集了越来越多的关于电解参数对惰性粒子与金属共沉积影响的实践数据，并已经进行了一些努力将这些数据模型化。

通过 Guglielmi 理论（1972）得到的数学模型是复合共沉积理论的一个重大的进展。由于共沉积粒子体积百分数（vol%）与镀液中悬浮粒子的百分数（$C_v$）关系曲线与众所周知的等温吸附曲线惊人的相似，在此基础上提出了两步吸附机理，这一理论中假设吸附与电泳吸引共同作用使部分粒子包封在不断成长的电沉积层中。具有必要物理性质的松散吸附使阴极表面有较高程度的粒子覆盖，但粒子与阴极并不存在真实接触，后续的过程就是阴极表面的强吸附，这一般需要一定的场辅助作用，这样在电化学作用下，使粒子包覆在成长的镀层中。于是可得出如下方程：

$$\frac{C_v}{\mathrm{Vol\%}} = \frac{M \cdot i_0^{B/A}}{nF\rho_m v_0} \cdot i^{(1-B/A)}\left(\frac{1}{k^*} + C_v\right) \tag{11-28}$$

式中 $F$ 为法拉第常数；$n$ 是电沉积金属离子价态；$k^*$ 是朗缪尔等温常数，主要由粒子与阴极相互作用强度决定；$M$ 是电沉积金属原子量；$i_0$ 为交换电流密度；$\rho_m$ 为电沉积金属的密度；$v_0$，$A$，$B$ 是常数。

·p.522·

Guglielmi 模型的有效性已经从不同的共沉积体系得到证明，如以氨基磺酸盐镀液中沉积的 Ni-SiC 和 $Ni\text{-}TiO_2$；有无铊添加剂的酸性硫酸盐镀液中沉积 $Cu\text{-}Al_2O_3$，及从 Watts 镍镀液中沉积 $Ni\text{-}Al_2O_3$。尽管这一复合电镀数学模型得到了极好的证实，但还是存在一些主要的障碍和阻力。一些重要的工艺参数如粒子粒径、形状、前处理方式及镀液的组成、温度和 pH 值以及镀液的流体动力学性质等的影响只能经验或者说至多也只是半经验地认识。事实上，Guglielmi 模型不能用于预测这些工艺参数是以什么样的方式影响电解沉积过程的。

由 Foster 及 Kariapper（1974）提出的一个数学表达式可以描述流体动力学因素对共沉积的影响作用。粒子共沉积速率总是与下式表达式相联系：

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{N^* \cdot h_q \cdot C_v}{1 + h_q \cdot C_v} \tag{11-29}$$

式中 $N^*$ = 每秒适合于共沉积粒子的碰撞次数；$V_p$ = 镀层中粒子的体积百分数，参量 $h_q$ 与粒子表面吸附电荷密度（$q$）、金属沉积时阴极电场强度（$\Delta E$）、沉积速率（$i$）、单位面积金属/粒子界面结合强度（$L$），粒子形状、大小、密度（$a$）以及搅拌速率（$b$）密切相关，由下式决定：

$$h_q = h^*(q \cdot \Delta E + Li^2 - ab) \tag{11-30}$$

式中，$h^*$ 为常数。

由于上述因素之间十分复杂的内在联系，只做了极有限的定量工作来证明方程（11-30）的有效性。

Guglielmi 和 Foster 方程仍包含一些几乎不能计算甚或估算的参数。与此相反，Celis 等（1987）提出了一个 Leuven 模型，它使用了一些可测量参量，从而使在给定体系内预测粒子共沉积量成为可能。这一数学模型的提出是以与共沉积机理相关的两个基本假设为基础；即：

——当粒子加入镀液中或在离子化溶液中预处理后，在粒子周围有一离子吸附层；

——当粒子在沉积基体金属中夹杂共沉积时，粒子表面必须有一些吸附离子被还原。

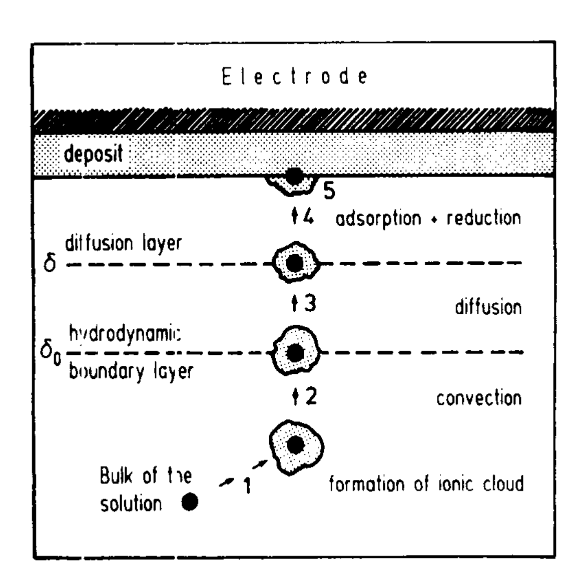



图 11-39 粒子电解共沉积的五个不同步骤示意图（Celis 等，1987）

从镀液本体向阴极共沉积位置移动过程中，微粒要经过五个转化步骤，见图 11-39 所示，即离子在粒子表面的吸附，粒子通过对流向阴极表面流体动力学交界层运动；粒子穿过扩散双电层的扩散运动；包含吸附离子的粒子在阴极表面的吸附及最终粒子表面一些吸附离子的还原并由此使粒子在沉积的金属基体上夹杂沉积下来。

·p.523·

这一模型的基本假设包括：只有当整个粒子表面吸附离子（$K$ 个）中有一定数量的（$k$）离子被还原时，粒子才能被包覆沉积下来。作为这一假设的结果，需要补充的是：自由态离子和被粒子吸附于其表面的离子在电荷转移及还原过程中是等同的没有什么差别。于是从统计学规律可以得到一个微粒能否共沉积于镀层中的定量表达。在电流密度为 $i$ 时，基于一个微粒表面 $K$ 个吸附离子中有 $k$ 个被还原，其共沉积的几率系数可由一个二项分布计算出：

$$P_{(k/K,i)} = \sum_{z=k}^{K} C_z^k [1 - p_i]^{K-z} \cdot p_i^z \tag{11-31}$$

式中，$p_i$ 是电流密度 $i$ 时一个离子被还原的几率，并由下式计算：

$$p_i = \frac{i}{nFC_{\text{ion}} + \frac{i\delta^2}{2D_{\text{ion}}} + i} \tag{11-32}$$

式中 $\delta$ 是扩散层厚度，$D_{\text{ion}}$为离子扩散系数，$C_{\text{ion}}$为镀液体相中金属离子浓度。当给定 $\delta$、$C$ 及 $D_{\text{ion}}$，$K=315$ 时，这一几率见图 11-40 所示。于是粒子被包覆沉积的体积分数可表示为：

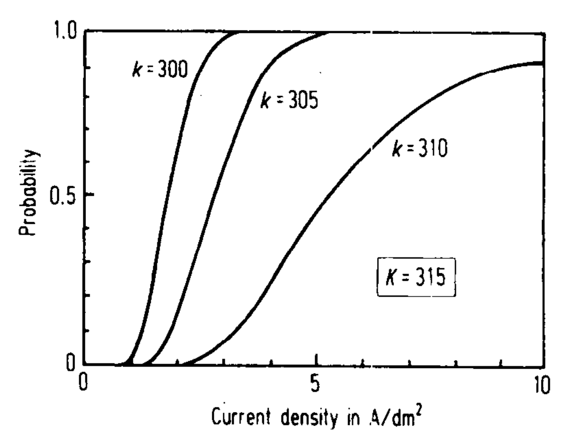



图 11-40　$K=315$ 时一个粒子共沉积几率与电流密度关系（Celis 等，1987）

$$\text{Vol\%} = \frac{W_p \cdot P \cdot N}{G + W_p \cdot P \cdot N} \tag{11-33}$$

式中 $W_p$ 为一个粒子的重量，$G$ 为单位时间内金属沉积引起的增重，$N$ 为单位时间到阴极单位面积的粒子数，$N$ 的数值由下式求出：

$$N = N_{\text{ion}} \frac{C_p}{C_{\text{ion}}^*} \left(\frac{i_{\text{tr}}}{i}\right)^{\alpha} \tag{11-34}$$

式中 $N_{\text{ion}}$是单位面积上每秒通过扩散层的离子数目，$C_p$ 为体相镀液中粒子数，$C_{\text{ion}}^*$是体相镀液的粒子数，$i_{\text{tr}}$是由电化学转化步骤向传质步骤控制的过渡电流密度，$\alpha$ 是由电流密度效应引起的自由离子与吸附离子相互作用的量度。联立上述方程，对球形微粒可得到共沉积微粒重量百分比与电流密度的函数关系为

$$\text{wt\%} = \frac{4\pi r^3 \rho_p \cdot N_{\text{ion}} \cdot \frac{C_p}{C_{\text{ion}}^*} \cdot \left(\frac{i_{\text{tr}}}{i}\right)^{\alpha} \cdot H \cdot P_{(k/K,i)}}{\frac{3Mi}{nF} + 4\pi r^3 \rho_p \cdot N_{\text{ion}} \frac{C_p}{C_{\text{ion}}^*} \left(\frac{i_{\text{tr}}}{i}\right)^{\alpha} \cdot H \cdot P_{(k/K,i)}} \tag{11-35}$$

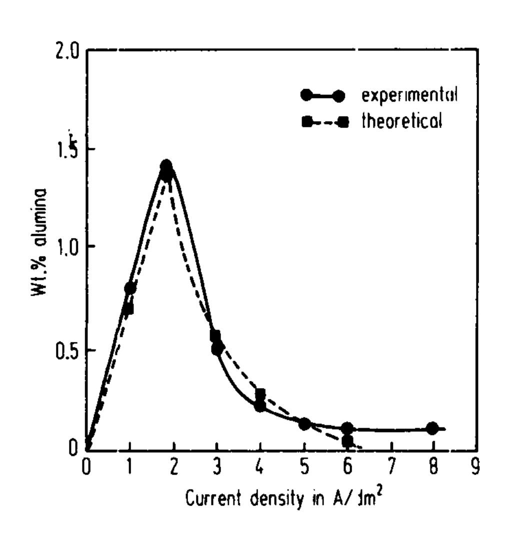



图 11-41　用 Leuven 模型预测 $Cu\text{-}Al_2O_3$ 在 RDE 上沉积结果与试验数据比较（Celis 等，1987）

$H$ 因子是流体动力学因素影响因子。根据以前的论文，这一模型对酸性硫酸盐镀铜中 $Al_2O_3$ 共沉积于旋转圆盘电极（见图 11-41）及垂直电极，以及氰化物镀金中 $Au\text{-}Al_2O_3$ 共沉积都是有效的（Buelens 等，1983）。对一些共沉积体系，还没有用于计算几率系数 $P$ 的必要数据，通过理论与试验的比较可以确定这些模型参数。

·p.524

总而言之，在精确的试验条件下，已经提出的模型可以对粒子共沉积过程进行定量的描述。粒子/阴极相互作用的精确性质还在争论之中，但在不久的将来解开这些难题是充满希望的。

### 11.4.3 成分调制合金

近年来，使用薄膜技术通过两种不同材料交替沉积而得到的新材料引起人们巨大的兴趣，这些材料常常设计成成分调制多层体（CMM）或成分调制合金（CMA）（见第8章）。每个单层膜的厚度为几个纳米数量级，而这样单层的数目从10个至几百个之间变化。

CMA的重要特征有：调制波长，它是两个连续单层的厚度和；调制幅即成分波幅和界面浓度梯度。两种不同材料在近原子尺寸水平上的堆垛将会导致材料性质上的根本变化，这是由于存在界面电子相互作用。CMA的显著性能可能包括超模量及令人感兴趣的超导性、磁性、电性、光学和机械性能，已发现CMA在技术上可用做波长分散光谱仪（波谱仪）的分散设计，用于磁光记录中，用于要求材料有高的屈服强度和/或高的拉伸强度及由于这种材料具有对温度扰动有非常好的稳定性而用做薄膜电阻。

虽然气相沉积技术如CVD、PVD，MOCVD及分子束外延技术都可用于制造CMA，且它们几乎将其它技术排除在外，但用电沉积技术制造这种合金仍然是令人感兴趣的选择之一。这里就给出实际电沉积CMA技术现状和镀层的性能的评述。

·p.525·

#### 11.4.3.1 成分调制合金（CMA）的电镀制作

适合于得到CMA材料工艺的基本要求是这一工艺是一种原子沉积过程。气相沉积和电镀技术从本质上都符合这一判据要求。成功获得CMA的另一重要判据是这种工艺能得到非常薄的膜，其长大速率慢，有极高的表面光滑度，因此要求膜长大过程为平面生长过程并有突变的界面，这又要求有低的沉积温度并在施镀条件变化时其成分或结构能有一快速变化能力。完全有理由相信电沉积是可以满足上述这么多要求的。

同气相沉积工艺相比，电镀具有其特有的优势，这就是电镀方法成本低，通过电镀方法可以在室温下获得大块的成分调制合金，大大降低了施镀过程中的扩散行为，还可通过选择合适的电沉积条件得到特殊的晶体学织构。当然电镀过程也有其一定的缺点，包括由于电极/镀液界面双电层内溶质再分布的局限性，难以得到短波长和突然成分变化的合金。水溶液中电镀的另一重要限制在于难以得到活泼金属镀层（参见11.2节）。关于电镀法制作CMA的可能性，有两种技术在相互竞争，即所谓的单镀槽技术和双镀槽技术。

在单镀槽技术中，对任何能够影响镀层组成的电镀参数进行适当可控的周期性变化都能得到CMA镀层，这种电镀控制参数可以是电流、电压、温度或传质过程。因此通过电沉积条件中动电势或动电流变量就能够得到具有不同沉积电势的不同元素的沉积(见图11-42)。单镀槽技术实际上就是一个脉冲电镀过程，电镀时高的超电势或电流使更活泼的组元（图11-42中的元素B）沉积，在较低超电势或电流时则较贵金属组元(图11-42中的元素A）沉积。

目前使用电镀方法得到的成分调制合金包括Ag/Pd，Co/W，Cu/Ni及具有不同磷含量的$NiP_x/NiP_y$。应该强调的是，这些CMA由相对纯的元素的连续层所组成。为了避免元素相互间的合金化，要求较贵金属元素在镀液中浓度非常低。

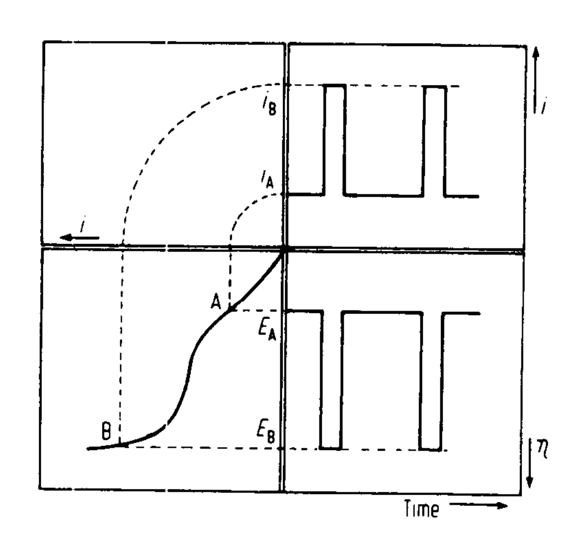



图 11-42 单电镀槽中沉积 CMA 示意图

·p.526·

低电势时得到仅含有较贵金属的膜层。在高超电势时，虽然贵金属与活泼金属会产生共沉积，但由于镀液中贵金属离子浓度很低，因而其共沉积量是可以忽略的。建议在镀液中贵金属离子浓度仅为非贵金属离子浓度的 1%。联合使用阴极表面传质的调制及电流/电压调制将提高电解 CMA 的质量。在低超电势循环期，增加传质可提高贵金属元素的沉积，且由于极限电流的提高还可提高镀速。另一方面，如果在高电势循环期，降低传质过程，就可减少贵金属的共沉积。

在单镀槽技术中，相邻层的界面转换锐度显然依赖于所得到的电流/电势脉冲响应。要获得越短的波长也在于保证在短的脉冲期内获得锐的电势转换。在这点上，电化学测量技术提供了一个非常有用的现场超电势变化控制技术以获得成分转变锐利的 CMA。图 11-43 及图 11-44（Celis 等，1988）给出了从 Cu-Ni 柠檬酸镀液中脉冲沉积 CMA 时的

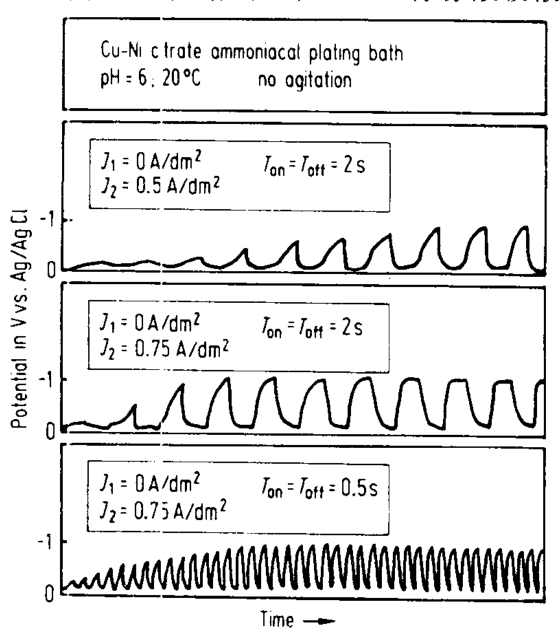



图 11-43 从 Cu-Ni 柠檬酸盐镀液中电流动态控制沉积镍的阴极电势变化（Celis 等，1988）

电势变化情况，其中使用了50%通断比的电流脉冲循环。

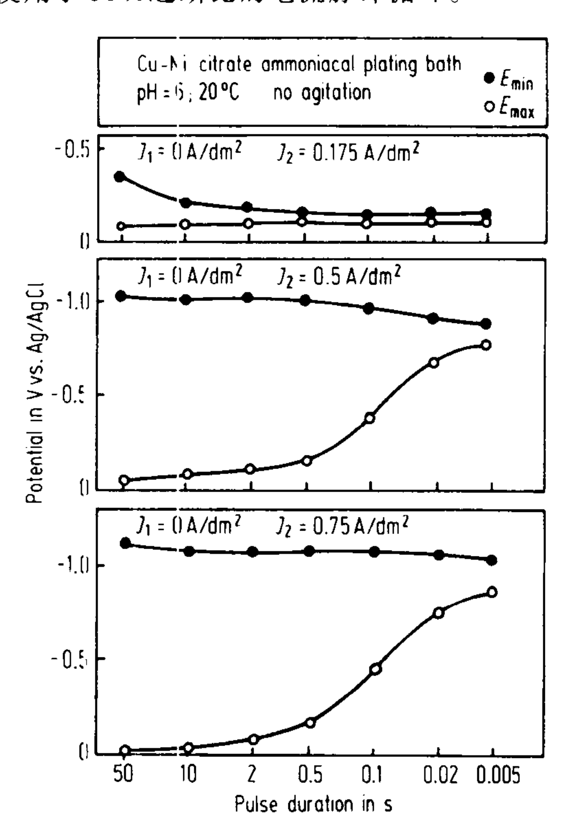



图 11-44 Cu-Ni 柠檬酸盐镀液中通断比为 0.5 的电流动态控制脉冲的周期与阴极电势最大、最小值关系（Celis 等，1988）

图 11-43 表明，产生固定的电势变化需要一定数量的脉冲过程。当电流关闭时间较通电期间内由扩散双电层导致的成分梯度的时间还要短时，就会发生这一现象。

·p.527·

图 11-44 给出了不同频率条件下在通断期间所得到的最大和最小电势。从这种柠檬酸盐脉冲镀 Cu/Ni CMA，至少需要 0.5s 的周期。在这些条件下，由法拉第定律可计算出可得最小单层层厚为 1.33nm。

为了使层间过渡锐化，使用了一种三脉冲技术，它是在高电流脉冲后引入了一个短时的零脉冲。原位计算机控制及高速电量计将会进一步提高单槽电镀 CMA 质量。到目前为止实验上用单槽镀技术可得到的 Cu/Ni CMA 最小波长为 1.6nm（Yahalom 和 Zadoc，1987）。

在双槽技术中，必须有阴极随着镀槽的相对运动或者反过来，因此可使用阴极自控运动（图 11-45），且所有能够被电镀的元素都可以组合以获得 CMA，单层厚度可以由所使用的电流和阴极在每一槽的驻留时间控制来决定，这一技术与单槽镀技术相比，一个重要的技术困难是必须避免两镀槽间的相互渗漏或相互污染。由双槽镀技术获得过低达 2nm 的 Ni/Ni-P CMA（Goldman 等，1989）。

11.4.3.2 电镀成分调制合金的性能

电解制造 CMA 仍然处于一个早期阶段。对电镀参数，如镀液类型或 pH 值，离子浓

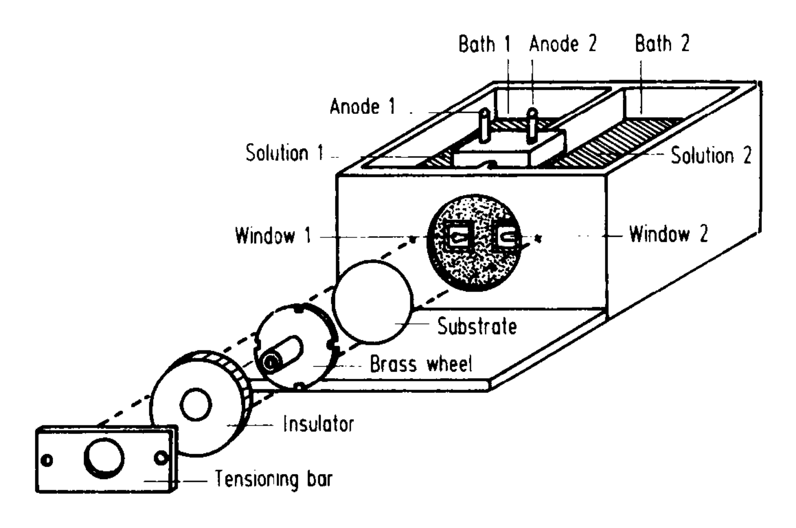



图 11-45 双槽电镀电解槽示意图（Goldman 等，1986，引自 J. Appl. Phys.）

度和添加剂如光亮剂的引入等对电镀 CMA 的系统化的研究还很不充分，要成功镀制高质量 CMA，镀层平面形核和长大是必要的。因此，基体材料的组成和其初始表面条件起着很重要的作用。具有很低的表面粗糙度的基体是很值得推荐的，在这里表面电解抛光也是十分有用的。而且，要得到良好的 CMA，每一沉积层作为一个合适的基体材料的能力也是十分必要的。

·p.528·

在 CMA 中的层状化可以通过透射电镜，俄歇能谱深度分析或 X 射线衍射技术检测。在短波长时，CMA 应该是共格的，在 X 射线高角度衍射谱上应显示在金属组元的主峰两边出现卫星衍射峰，这是结构的周期性引起的。卫星峰的强度由层间分离清晰度和/或 CMA 内层厚变化所决定。低角度衍射谱中（000）卫星的出现也能证明镀层的层状特征。图 11-46 和图 11-47 是论文中的一些例子（Lashmore 和 Dariel，1988；Goldman 等，1986）（见第 8 章 8.3.2 节及 8.4.4 节）。

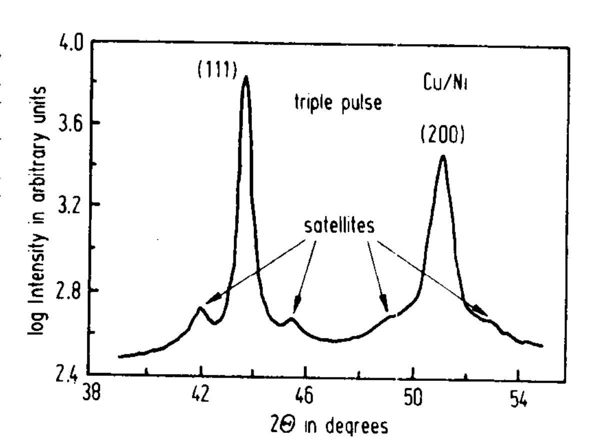



图 11-46 波长为 5.7nm 的电镀 Cu/Ni CMA 的高角度 X 射线衍射谱（Lashmore 和 Dariel，1988；得到出版者许可。The Electrochemical Society. Inc.）

CMA 令人感兴趣的工程性能包括强度、电阻性能、磁性能和磨损性能。图 11-48 给出了电镀和气相沉积 Cu/Ni CMA 的拉伸强度的比较（Tench 和 White，1984；Ogden，1986；Menezes 和 Anderson，1990；Baral 等，1984）。对于气相沉积 CMA，当 Cu 层及 Ni 层厚度为 1nm、调制波长为 2nm 时得到最高的合金强度，而电镀 CMA 则当波长为 20nm，其中 Cu 及 Ni 层厚分别为 2nm 及 18nm 时得到最高强度。电镀 Cu/Ni CMA 的最高强度（1900 MPA）只有气相沉积 CMA 强度的 70%。对这一现象可能的解释是电镀时在 Cu 及 Ni 层界面有一些氧化膜的出现，以及电镀时有氢的共沉积。另一方面当调制波长低于一定值时，CMA 强度的下降，这不符合 Hall-Petch 强化机理。具有不同波长的电镀 Cu/Ni CMA 的电阻率（Menezes和 Anderson，1990）与其拉伸强度有相似的变化趋势。电

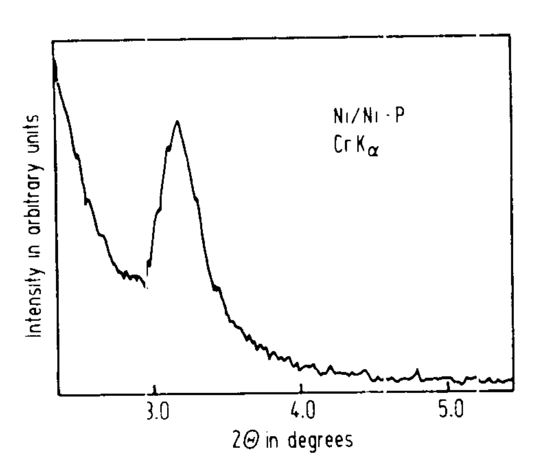



图 11-47 波长为 3.9nm 的电镀 Ni/NiP CMA 低角度衍射谱中（000）卫星峰的出现（Goldman 等，1986；得到 J.Appl.Phys. 许可）

阻率及拉伸强度的最大值出现在相同的波长处。

·p.529·

Cu/Ni（Bennett 等，1987）及 Co/Cu（Darial 等，1987）CMA 的磁性能已经用振动样品磁强计及铁磁共振技术进行了研究。对气相沉积 CMA，尽管已经发现沉积膜中存在不均匀性，但其磁化强度降低。对于电沉积 CMA 的磨损和减摩性能，报道过磁记录硬盘上的 Ag/Pb 镀层的行为（Cohen 和 Tan，1987）。在非润滑条件下喷碳涂层的 striction/friction 值在进行 10 000 次开/停接触循环后由 0.6 到 1.0 或更高变化，并引起驱动卡死。而在相同的条件下即

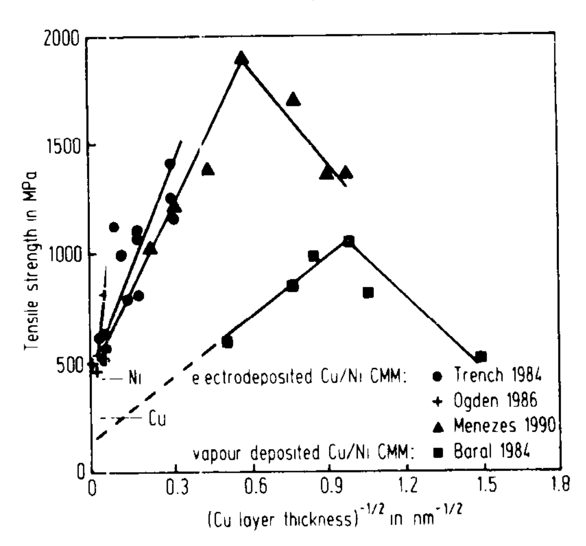



图 11-48 电镀和气相沉积 Cu/Ni CMA 拉伸强度变化与 Cu 层厚度关系

使试验达 20 000 循环，电镀 CMA 保持 striction/friction 值在 0.3 至 0.5。

因此可以认为近来在电镀 CMA 技术中已经取得巨大的进展，但主要的研究都是单槽电镀技术，相信在不久的将来双槽电镀技术的优点会越来越明显。电镀 CMA 的结构并不像气相沉积所得到的那样好。但电镀 CMA 的结构是在不断发展的，且近期的研究工作已经表明电镀制作成分调制合金具有令人感兴趣的潜在能力。

### 11.4.4 无电解镀

在过去十年内已经对金属的无解镀有了深刻的认识，且其已成为很有价值的工业化应用镀层技术。热处理的无电解镀 Ni-P 合金对一定的磨损问题场合是电镀硬铬的一个方便的替代品。可以期望无电解镀技术的深入开发将会得到具有特定物理、化学和机械性能的全新的镀层材料。在无电解技术中，假设不同的反应同时在电极表面发生，于是对含有次亚磷酸盐的无电解镀镍，可以给出如下反应：

$$H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow H^+ + HPO_3^{--} + 2H_{abs} \qquad (11\text{-}36)$$

$$Ni^{++} + 2H_{abs} \rightarrow Ni + 2H^+ \tag{11-37}$$

$$H_2PO_2^- + H_{abs} \rightarrow H_2O + OH^- + P \tag{11-38}$$

$$H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow H^+ + HPO_3^{--} + H_2 \tag{11-39}$$

部分氢吸附于电极表面并将用于还原镍离子，同时吸附氢也将次亚磷酸盐还原为磷并夹杂于成长的镍镀层中。方程（11-39）是在镀层沉积过程中必定会发生的，这也是无电解镀工艺低效率的原因。

·p.530·

11.4.4.1 沉积速率的控制

虽然电解和无电解镀的基础都是基于氧化和还原反应的电化学过程，但两种沉积和过程控制却是基本不同的。对电解过程，在线速率控制是很容易的，主要是用电流表测量在电镀槽与电源单元之间的外在电流即可。对无电解镀，由于不能得到净电流流动，电镀工作者就需要可以接受的速率控制工艺。经典的工艺是在镀槽中放入小的样片，测定在给定的时间内样片的增重，这一方法的最大的问题是不可能得到任一时刻的在线速率，只能得到一个平均的沉积速率值，而且也不能对在施镀过程中各参数条件的变化进行检测和调整。近来的一些论文中已提出了一些无电解沉积速率的在线评估方法。这些方法的基础或是基于镀件上电化学暂态分析或是基于在一个电极上沉积薄层后的任何物理性能变化的检测。这里讨论三种原位速率控制方法，即：电极电势测量评估法，库仑计法和石英共振腔实时监测法。

一个可能的途径是将金属沉积速率与可以通过参考电极进行测量的镀件表面的电极电势联系起来，由此对理论评估与试验结果进行了一些比较工作（Oni 等，1987）。其出发点是混合电势理论（Bindra 等，1984），这种理论假设在电极上一个法拉第过程的速率与同时发生的其它法拉第过程的速率无关。这种速率只依赖于电极电势。于是可得到下述沉积速率（$i_p$）表达式：

$$i_p = nFK' \exp\{(1-\beta)FE/RT\} \tag{11-40}$$

式中 $E$ 是电极电势，$\beta$ 是对称因子，$n$ 为反应的电子数，$K'$ 是速率常数。

作为理论预测，当电势变正时，无电解镀速率的增加应该是很显著的。但是，在理论预测和试验得到的速率数据间却存在很大的差距。这归结于在实际操作条件下，要得到很精确的测量结果会遇到一些困难，如图 11-49 所示。事实上施镀温度和镀液 pH 值的微小变化会对电极电势有很大的影响。需要重点指出的是尽管实践表明镀液温度和 pH 值增加都会提高镀速，但理论上镀液温度和 pH 值的增加对电极电势有着完全相反的作用，因此由于在电极表面有复杂的电化学和化学反应发生，电极电势与沉积速率的简单的关系在无电解镀中是不适用的。因此可见，电极电势

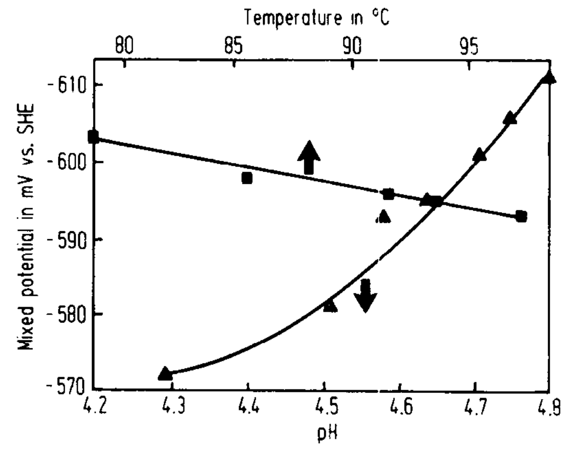



图 11-49 pH 值及施镀温度对化学镀镍电极电位影响

似乎受到镀液中的氧含量、镀液搅拌和化学镀镍液的组成如镍浓度、稳定剂如铅及加速剂的参与的影响。

·p.531·

作为化学镀速率原位测量的另一个令人感兴趣的方法是库仑计法。在无电解镀镍过程中电化学暂态技术如极化曲线和电极阻抗谱测量结果也大大受到溶解氧的影响。因此必须对此进行修正（Gabrielli 和 Raulin，1971）。这种问题在使用定电量方法时却不会出现，于是基于从腐蚀过程中得到的 Stern 和 Geary 方程（Stern 和 Geary，1957）

$$\frac{\Delta E}{\Delta I}=\frac{\beta_a\beta_c}{2.3I_{corr}(\beta_a+\beta_c)} \tag{11-41}$$

式中 $\Delta I$ 是输入电流变量，$\Delta E$ 为由此引起的电势变量，$I_{corr}$为腐蚀电流，$\beta_a$、$\beta_c$ 分别是极化曲线的阳极和阴极斜率。在电极与无电解镀液界面，无电解镀反应的电化学等效电路由法拉第电阻 $R_p$ 及双电层电容 $C_d$ 并联而成。当输入一定量的电量 $Q$，界面双电层就会立即被充电，由此得到的超电势为：

$$\eta_0=Q/C_d \tag{11-42}$$

所充电荷随后即被法拉第电阻放电消耗。于是电极电势逐渐回至其原始值。假设只要所产生的超电势足够小（$<10$mV），则双电层电容行为保持常态不变，至时间 $t$ 时，电量消耗量为：

$$\Delta Q_t=C_d(\eta_0-\eta_t)=\int_0^t i_t\mathrm{d}t \tag{11-43}$$

式中 $i_t$ 是 $t$ 时刻的法拉第电流，$\eta_t$ 是 $t$ 时刻的超电势。

联立 Stern 和 Geary 方程，得：

$$i_{dep}=\frac{\beta_a\beta_c}{2.3(\beta_a+\beta_c)}\cdot\frac{1}{R_p} \tag{11-44}$$

及

$$\eta_t=\eta_0\exp\frac{-t}{C_d\cdot R_p} \tag{11-45}$$

极化曲线上的阴极和阳极斜率的计算可通过测量三个不同时刻的超电势，并由下述方程求得：

$$\frac{\exp(-\frac{2.3}{\beta_a}\eta_1)-\exp(-\frac{2.3}{\beta_a}\eta_2)}{\exp(-\frac{2.3}{\beta_a}\eta_2)-\exp(-\frac{2.3}{\beta_a}\eta_3)}=\frac{t_1-t_2}{t_2-t_3} \tag{11-46}$$

假如 $\Delta\eta=\eta_1-\eta_2=\eta_2-\eta_3$，上述方程可简化为：

$$\beta_a=\frac{\Delta\eta}{\log\frac{t_3-t_2}{t_2-t_1}} \tag{11-47}$$

在过去几年内有一些研究者研究了这种速率控制方法的有效性（Sato 等，1983；Matsuoka 等，1987；Schillebeeckx，1985）。

·p.532·

这种监测方法的潜力可以从下述次亚磷酸盐无电解镀镍过程说明。图 11-50 是记录

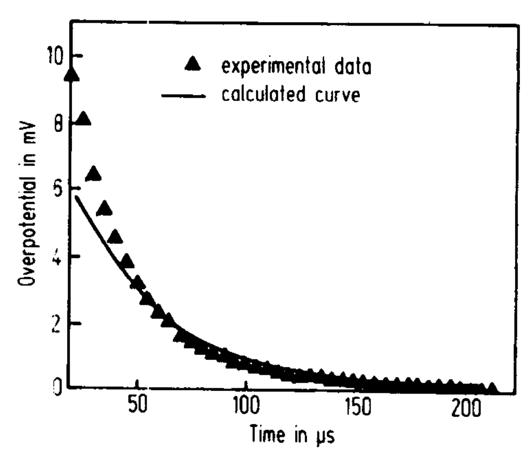



图 11-50　在无电解镀镍溶液中加入 1.2μC 电流脉冲时实测与计算电势衰减曲线（Roos 等，1988）

的电势衰减曲线和相应的计算机拟合曲线。表 11-2 是在不同的施镀温度和 pH 值下典型双电层电阻和电容值。由表可见，在低镀速的施镀条件下，如低的施镀温度和高的铅含量时，得到的 $R_p$ 值有很大的分散性，而在高镀速条件下，$R_p$ 值则有非常好的确定性。对 $C_d$ 没有发现类似特征。这同一些论文结果相一致，即一般而言双电层电容只能是一个范围而没有精确的数值。

**表 11-2　对次亚磷酸盐无电解镀镍液库仑计法测得的双电层特性值**

| 温度（℃） | pH | $R_p$（Ω·cm²） | $C_0$（μF·cm²） |
|---|---|---|---|
| 78.5 | 6.64 | 3.1—10.8 | 18—54 |
| 91.7 | 4.81 | 2.1—2.4 | 25—48 |
| 43.6 | 4.72 | 2.1—2.5 | 37—59 |
| 96.6* | 4.23 | 9.5—21.1 | 29—40 |

*　稳定剂电源 1ppm Pb 变为 3ppm Pb

这种定电量技术最后还通过给出极化电阻 $R_p$ 与试验测得的在 90—96℃之间沉积速率关系，进行了验证，见图 11-51。对温度低于 92℃时用重量分析测得的沉积速率与 Stern 和 Geary 方程结果一致［参见方程（11-41）］。当温度高于 92℃时的无电解镀，发现具有与低温时不同斜率的线性关系，这种斜率的变化说明无电解沉积机制的改变。应该指出的是这些试验是在 pH 值变化小于 0.01 而温度变化小于 0.1℃的条件下得到的。

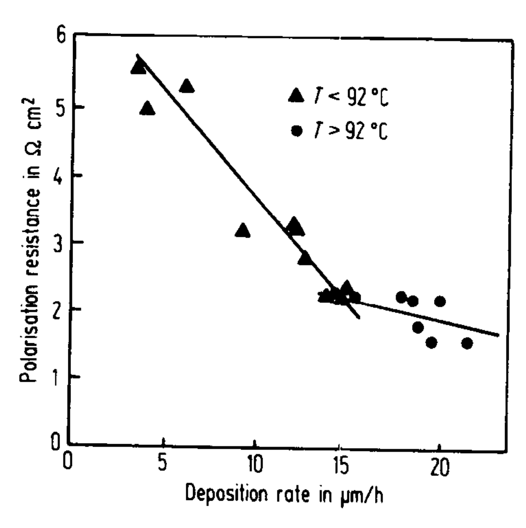



图 11-51　无电解镀镍极化电阻与重量分析法得到的沉积速率关系（Roos 等，1988）

·p.533·

使用石英共振腔是另一个能实现速率实时监测的方法。石英晶体微天平，已成功地用于真空镀膜测量，可以在稍微改性之后用于无电解镀速的测量（Kanazawa 和 Doss，

1987)。共振腔做成平坦的圆盘形状，在其背面有金属电极。当在电极上输入一个电势，则电极之间将产生切变波。石英共振腔的共振频率（$f_0$）对其表面的横向力敏感，这种力来自电极表面材料的沉积。因此，频率下降量 $\delta_f$ 为：

$$\delta_f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \cdot \rho \cdot d \tag{11-48}$$

式中 $\rho_q$ 是石英晶体密度，$\rho$ 是镀层的密度，$d$ 为镀层厚度，$\mu_q$ 为石英晶体实际切变模量。对于厚膜，已给出了修改方程（Kanazawa 和 Doss，1987）

$$\tan\left(\pi \frac{\delta_f}{f_0}\right) = -\frac{\mu\rho}{\rho_q \mu_q} \cdot \tan\left(2\pi f \frac{\rho d}{\rho_q \mu}\right) \tag{11-49}$$

式中，$\mu$ 为镀层材料切变模量，用这种方法得到的典型的无电解镀镍速率范围约 30 Å/s。近期已经实用了这种沉积监测器并能够用于计算机控制无电解镀过程（Rico 和 Martin，1987）。

#### 11.4.4.2 无电解镀层的性能

无电解镀层具有优秀的性能，如镀层具有耐磨抗蚀性等，这已有大量的技术文献可查，其实这样的归纳常常过于简化了事实，因为无电解镀层的性能，如次亚磷酸盐溶液中的无电解镀镍层中的磷含量强烈依赖于施镀条件。选择合适的镀层要求对工艺参数，镀层化学、物理及机械性质和其功能性的三角关系有一个全面的认识。在工件处理阶段，基体的前处理对镀层的结合力有着决定性作用。而为保证镀层的均匀特征，在整个施镀过程中镀液 pH 值，温度及组成应保持为常数。

所以，根据共沉积磷含量变化而得到晶态，微晶态或非晶态无电解镍镀层，以及得到层状的或均匀的截面结构，这都依赖于如何精确地控制主要的施镀参数。因此，不同批次镀出的无电解镀层的化学、机械和物理性能（见表 11-3）可以在很大的范围内变化。显然这种镀层用于防腐或耐磨场合的功能性也会大大依赖于所使用的工艺参数。

**表 11-3 无电解 Ni-P 镀层的一些性能表**

| 性能 | 镀层类型 | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 含 1—7wt%P | | 含 7—12wt%P | |
| | 镀态 | 热处理态 | 镀态 | 热处理态 |
| 弹性模量（$N/mm^2$） | 120 000 | 190 000 | 120 000 | 190 000 |
| 拉伸强度（$N/mm^2$） | 390—450 | 350℃，最大值 | 450—860 | 350℃，最大值 |
| 硬　度（HV） | 200—400 | 400℃，最大值 | 400—600 | 400℃，最大值 |
| 结合强度（$N/mm^2$） | 50—450 | 增强 | | |
| 延伸率 | 2% | 6% | 2% | 6% |
| 结构 | 微晶 | 晶态 | 非晶 | 晶态 |

·p.534·

这里所提供的信息只能对无电解镀镍层功能性和制作条件关系作有限的评价。因此从以重金属、硫代化合物做稳定剂的镀液中得到的层状结构的无电解镀镍层较从以有机二价硫稳定剂的镀液中得到的柱状结构镀层具有好得多的耐蚀性（Van Gool 等，1987）。

要得到一定应用用途的最优化的无电解镀层的一些先决条件是要严格控制工艺参

数，如 pH 值及镀液温度，从而能够得到所需成分的沉积层且没有层状的结构，同时要对磷的共沉积有一个全面的认识以优化沉积过程。在这一点上以库仑计法测得的 $R_p$ 值变化作为 pH 值和镀液温度的函数是非常有用的（图 11-52）。很显然（图 11-52 和图 11-53）镀层中高磷含量与测得的高的极化电阻保持一致，这也说明在电极上沉积的电化学过程，即通过在双电层中产生的某种磷化物导致了一种可能的物理阻力。在镀态和热处理态中无电解镀层的结构信息也是很有趣的，高密度的非晶 Ni-P 合金具有一种连续结构，而不像晶态那样是由界面分隔的许多有序区组成（Cargill，1970）。

·p.535·

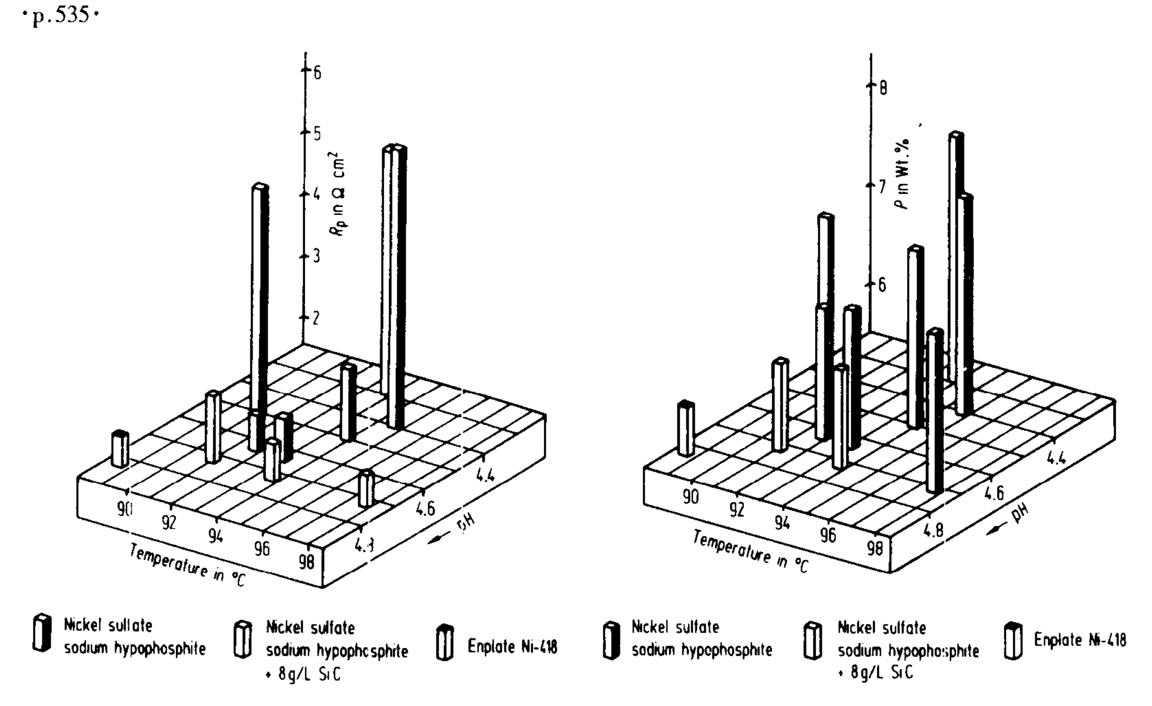



图 11-52 极化电阻值变化与无电解镀条件关系（Roos 等，1988）

图 11-53 磷含量变化与无电解镀条件关系（Roos 等，1988）

有关无电解镀层内应力与镀层厚度及工艺参量函数关系的信息还十分有限。由于一些无电解镀层为非晶结构，不能用 X 射线衍射技术而只能使用一些近似的测量技术来测量（Deckert 和 Andrus，1978）。为优化热处理工艺，差热分析方法是很有用的。图 11-54 是 Ni-P 镀层有代表性的 DTA 曲线。可以看到两个放热转变过程，第一个发生在 380℃，第二个发生在 460℃。热处理过程中镀层晶体学结构、晶粒大小分布以及析出磷化物的成分，都受到所选择的热处理条件的很大影响。关于磨损性能，磷化物的形成与复合无电解镀的使用一样是有趣的。在无电解镀镍层中复合进干润滑性的 PTFE 粒子将降低摩擦系数，而当 PTFE 含量为 18Vol%（Ebdon，1987）时，耐磨性能将得到较大的提高。除无

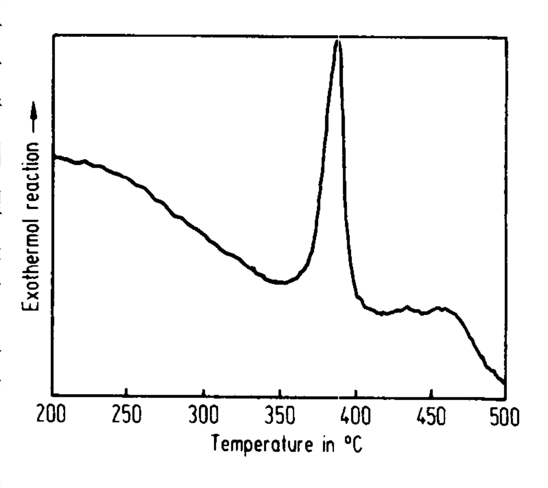



图 11-54 Ni-P 镀层差热分析曲线

电解 Ni-PTFE 外，Ni-石墨也用做耐磨镀层。

总而言之，可以认为无电解镍镀层具有奇异的功能性，主要由于外来元素如磷或硼在镍中的夹杂共沉积。通过使用良好的可控的沉积条件，在许多工业应用中根据功能需要使这种镀层的成分和结构最优化是完全可能的。

## 11.5 参考文献


Alkire, R. C., Chen, T. J. (1987), *J. Electrochem. Soc.* 129 (11), 2424—2432.

Alkire, R. C., Ju. J. B. (1987), *J. Electrochem. Soc.* 134 (5), 1172—1180.

Amblard, J., Epelboin, I., Froment, M. (1979), *J. Applied Electrochem.* 9, 233—242.

ASTM (1985), *Method of Salt Spray (Fog) Testing*, *B*117~85. Philaldelphia: ASTM.

ASTM (1984), *Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abraser D*4060~84. Philadelphia: ASTM.

ASTM (1989), *Test Method for Wear Testing with a crossed Cylinder Apparatus. G*83—89. Philadelphia: ASTM.

Baral, D., Ketterson. J. B., Hilliard. J. E. (1984), in: *Modulated Structure Materials. NATO ASI Series*: Tsakalakos, T. (Ed.), Dordrecht: Martinus Nijhoff. pp. 465—473.

Barlat, F. (1987), *Mat. Sci. and Engin.* 91, 55—72.

Barrett, C. S., Massalski, T. B. (1966), *Structure of Metals*. New York: McGraw-Hill. pp. 466—485.

Bennett, L. H., Lashmore, D. S., Dariel, M. P., Kaufman, M. J., Rubinstein, M., Lubitz. P., Zadok, O., Yahalom, J. (1987), *J. Magn. Mat.* 67, 239—245.

Benzing, R. (1973), *A Catalog of Friction and Wear Devices*, American Society of Lubrication Engineers.

Bindra, P., Light, D., Rath, D. (1984), *IBM J. Res. Develop.* 28 (6), 668—678.

Bockris, O'M. J., Damjanovic, J. (1964), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 3. London: Butterworths.

Bockris, O'M. J., Reddy, A. K. N. (1977), *Modern Electrochemistry*. New York: Plenum Press.

Brenner, A (1963), Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice. New York: Academic Press.

Brenner, A., Senderoff, S. (1949), *J. Res. Nat. Bureau of Standards* 42, 89.

Buelens, C., Celis, J. P., Roos, J. R. (1983), *J. Appl. Electrochem.* 1, 541—548.

Cargill, G. S (1970), *J. App. Phys.* 41, 12—29.

Celis, J. P., Roos, J. R. (1984), *Proc. AES SUR/FIN'84, New York*, pp. 0—1.

Celis, J. P., Roos, J. R., Buelens, C. (1987), *J. Electrochem. Soc.* 134 (6), 1402—1408.

Celis, J. P., Roos, J. R., Blanpain, B., Gilles. M. (1988), *Proc. Interfinish'88, Paris*. Vol. 2, pp. 435—445.

Celis, J. P., Roos, J. R., Van Vooren, W., Vanhumbeeck, J. (1989), *Trans. Inst. Metal Finish* 67, 70—72.

Chonglun, F. (1990), Ph. D. Thesis, Dept. MTM, Katholieke Universiteit Leuven (B).

Clarke, M., Leeds, J. M. (1965), *Trans Inst. Metal Finish.* 43, 50.

Clarke, M., Chakrabarty, A. M. (1970), *Trans. Inst. Metal Finish.* 48, 99.

Cohen, U., Tan, M. (1987), *Proceed. Electrochem. Soc. Meeting*, Honolulu, Abs. No. 1018.

Czichos, H. (1978), *Tribology-a System Approach to the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear*. Amsterdam: Elsevier.

Damjanovic, A., Bockris, O. M. J. (1963), *J Electrochem. Soc.* 110 (10), 1035.

Dariel, M., Bennett, L. H., Lashmore, D. S., Lubitz, P., Rubinstein, M., Lechter, W. L., Harford, M. Z. (1987), *J. Appl. Phys.* 61, 4067—4070.

De Buyser, L., Van Houtte, P., Aernoudt, E. (1990), *Proc. Tagung Eigenspannungen, DGM, Darmstad*: (*FRG*).

Deckert, C. A., Andrus, J. (1978), *Plat. Surf Finsk* 65 (11), 43—48.

De Doncker, R., Vangaever, F., Vanhumbeeck, J., Celis, J. P., Roos, J. R. (1984), *Proc. Interfinish'84*. Zahavi, J. (Ed.), Tel Aviv, pp. 52—60.

De Doncker, R., Vanhumbeeck, J. (1985), *Trans. Inst Metal Finishing* 62 (2), 59—63.

Dieter, G. E. (1967), *Ductility*, *Proc. ASM Seminar* London: Chapman and Hall, pp. 1—30.

DIN-Taschenbuch 175 (1989), *Prüfnormen fürmetallische und anorganische nichtmetallische Überzüge*. Berlin: Beuth-Verlag.

DIN 50 320 (1979). *Verschleiss-Begriffe*, *Systemanalyse von Verschleissvorgängen*, *Gliederung des Verschleissgebietes*. Berlin: Beuth-Verlag.

Ebdon, P. R. (1987), *Trans. Inst. Met. Finish.* 65, 43—48.

Ehrhardt, R. A. (1960), *Proc. Am. Electroplaters' Soc.* 47, 78.

Foster, J., Kariapper, A. M. J. (1974), *Trans. Inst. Met. Finish.* 52, 87—91.

Fransaer, J., Celis, J. P., Roos, J. R. (1989). *Metal Finishing* 87 (6), 107—109.

Gabe, D. R. (1974), *J. Appl. Electrochem.* 4, 91—108.

Gabrielli, C., Raulin, F. (1971). *J. Appl. Electrochem.* 1, 167—177.

Garte, S. M. (1966), *Plating* 53, 1335.

Goldman, L. M., Blanpain, B., Spaepen, F. (1986), *J. Appl. Phys.* 60 (4), 1374—1375.

Goldman, L. M., Ross, C. A., Ohashi, W., WU. D., Spaepen, F. (1989), *Appl. Phys. Letters* 55 (21). 2182—2184.

Guglielmi, N. (1972), *J. Electrochem. Soc.* 119. 1009—1012.

Helle, K., Opschoor, A. (1980), *Proc. 10th World Congr. Metal Finishing*, *Kyoto*, pp. 234.

Kanazawa, K., Doss, S. (1987), *Plat. Surf. Finish.* 74 (7), 52—55.

Kazumi, N., Yasuhika, M., Hada, T. (1987), *Proc. Symp. Corrosion Protec. by Organic Coatings*. pp. 140—152.

Kim, I., Weil, R. (1987), *STP* 947. Philadelphia: ASTM, pp. 11—18.

Landau, U. (1981), *American Institute Chemical Engineering*, *Symp. Series* 204 (77), 75—87.

Lashmore, D. S., Dariel, M. P. (1988), *J. Electrochem. Soc.* 135 (5), 1218—1221.

Leeds, J. M. (1969), *Trans. Inst. Metal Finish.* 47, 222.

Levich, V. G. (1962), *Physicochemical Hydrodynamics*. Englewood Cliffs: Prentice Hall.

Löwenheim, F. A. (1974), *Modern Electroplating*. New York: Wiley.

Mansfeld, F. (1971), *Corrosion* 27 (10), 436—442.

Mathias, M. F., Chapman, T. W. (1987). *J. Electrochem. Soc.* 134 (6), 1408—1416.

Matsuoka, M., Iwamoto, K., Hayashi, T. (1987), *Proceed. SURF/FIN '87*, *Chicago*, paper 0—3.

Menezes, S., Anderson. D. P. (1990), *J. Electrochem. Soc.* 137 (2), 440—444.

Metals Handbook (1987), *Corrosion*, Vol. 13. ASM International Handbook Committee, American Soc. Metals.

Morisset, P. (1982), *Chromage dur et décoratif*. 2nd ed. Senlis: Cetim.

Nakahara, S., Okinaka, Y., Strashil H. K. (1987), *Special Technical Publication* 947, Philadelphia: ASTM. pp. 32—57.

Newman, J. S. (1973), *Electrochemical Systems*. Englewood Cliffs: Prentice Hall.

Ogburn, F., Benderley, A. (1954), *Plating* 41, 61.

Ogden, C. (1986), *Plat. Surf. Finish.* 73 (5), 130—134.

Oni, A., Cottis, R., Thompson, G. E. (1987), *Trans Inst. Met. Finish.* 65, 105—107.

Parente, M., Weil, R. (1971), *Plating and Surface Finishing* 5, 114—117.

Pourbaix, M. (1974), *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Houston: National Association of Corrosion Engineers.

Rico, A. J., Martin, S. J. (1987), *Proc. Electrochem. Soc. Meet.*, *Honolalu*, The Electrochemical Society. pp. 711—712.

Rogers, H. C. (1967), *Ductility*. *Proc. ASM Seminar*, London: Chapman and Hall, pp. 31—61.

Rolff, R. (1987), *Special Technical Publication* 947, Philadelphia: Amer. Soc. for Testing Materials. pp. 19—31.

Roos, J. R., Celis, J. P., Heerman, M., Vanhumbeeck, J. (1986), *Het Ingenieursblad* 55, 573—577.

Roos, J. R., Celis, J. P., Van Vooren, W. Buelens, C. (1987), *Proc. 11th IPMI*, *Brussels*. pp. 93—107.

Roos, J. R., Celis, J. P., De Bonte, M. (1988), *Proc. Int. Conf. Surf. Modific.* Warrendale, PA: The Metallurgi-

cal Society. pp. 215—235.

Roos, J. R., Celis, J. P., Chonglun, F. (1990), *J. Electrochem. Soc.* 137 (4), 1096—1099.

Rudzki, G. J. (1983), *Surface Finishing Systems*. Ohio: Amer. Soc. Metals.

Ruimi, M., Martinou, R. (1989), *Galvano-Organo* 595, 387—392.

Sato, N., Suzuki, M., Sato, Y. (1983), *J. Electrochem. Soc.* 130 (7), 1485—1488.

Schillebeeckx, P. (1985), Eng. Thesis, Dept. MTM. Katholieke Universiteit Leuven.

Serruys, W. (1988), Ph, D. Thesis, Dept. MTM, Katholieke Universiteit Leuven (B).

Serruys, W., Van Houtte, P., Aernoudt, E. (1987), *Residual Stresses in Science and Technology*, Vol. 1: Macherauch, E., Hauk, V. (Eds.). Oberursel (FRG): DGM-Verlag, pp. 417—424.

Shih, H., Pickering, H. P. (1987), *J. Electrochem. Soc.* 134 (3), 551—558.

Stern, M., Geary, A. L. (1957), *J. Electrochem. Soc.* 104, 56.

Tench, D., White, J. (1984), *Metall. Trans.* 15A (11), 2039—2040.

Thoma, M. (1985), *Proceed. SURTEC. Berlin*, pp. 597.

Tomaszewski, T. W., Tomaszewski, L. L., Brown, H. (1969), *Plating* 56, 1234.

Van Gool, A. P., Boden, P. J., Harris, S. J. (1987), *Trans. Inst. Met. Finish.* 65, 108—114.

Van Houtte, P. (1987), *Textures and Microstructures* 7, 29—72.

Van Vooren, W. (1989), Ph. D. Thesis, Dept, MTM, Katholieke Universiteit Leuven (B).

Vatakhov, P., Weil. R. (1990), *Plating Surf. Finish.* 3, 58—61.

Wolff, R. H., Henderson, M. A., Eisler, S. L. (1955), *Plating* 42, 537.

Xingpu, Y. (1990), Ph. D. Thesis, Dept. MTM. Katholieke Universiteit Leuven (B).

Yahalom, J., Zadoc, O. (1987), *J. Mater. Sci.* 22, 499—503.

## 一般阅读读物

Bockris, O'M. J., Reddy, A. K. N. (1977), *Modern Electrochemistry*. New York: Plenum Press.

Durney, L. (1984). *Electroplating Engineering Handbook*, New York: Van Nostrand Reinhold Co.

Harding, W., Bari. A. D. (1987), *Testing of Metallic and Inorganic Coatings*, *STP* 947. Philadelphia: ASTM.

Lowenheim, F. (1974). *Modern Electroplating*. New York: Wiley.

Riedel, W. (1989), *Funktionelle Chemische Vernicklung*, Saulgau: E. Leuze Verlag.

Sard, R., Leidheiser. H., Ogburn, F. (1975), *Properties of Electrodeposits: Their Measurements and Significance*. Princeton: The Electrochemical Society.

Silman, H., Isserus, G., Averill, A (1978), *Protective and Decorative Coatings for Metals*. Teddington: Finishing Publ. Ltd.

Wood, W. G. (1982), "Surface Cleaning, Finishing, and Coating", in: *Metals Handbook*, Vol. 5. Ohio: ASM.

# 12 微重力下的凝固加工

**Peter R. Sahm**

Gieβerei Institut der RWTH Aachen, Aachen, Federal Republic of Germany

Manfred H. Keller

DLR Köln, Köln, Federal Republic of Germany

（孙东立 译）

## 目 录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $C$ | 浓度 |
| $C_i$ | 合金元素的浓度 |
| $C_e$ | 共晶成分 |
| $C_o$ | 初始成分 |
| $C$, $C_1$, $C_2$, $C_3$, $C_4$ | 常数 |
| $d$, $d_0$ | t, $t_0$ 时刻的平均间距 |
| $D$ | 溶体中原子平均扩散系数 |
| $D_{eff}$ | 有效扩散系数 |
| $G$ | 温度梯度 |
| $k_0$ | 平衡扩散系数 |
| $k_{eff}$ | 有效扩散系数 |
| $m$ | 与凝固合金相对应液相线斜率 |
| $R_0$ | 粒子半径 |
| $t_q$ | 淬火时间 |
| $T_g$ | 玻璃态温度 |
| $T_l$ | 液相线温度 |
| $T_m$ | 熔点 |
| $T_q$ | 熔体实际温度 |
| $T_s$ | 固相线温度 |
| $\dot{T}$ | 冷却速率 |
| $\Delta T_c$ | 成分过冷度 |
| $\Delta T_g$ | 距玻璃温度的过冷度 |
| $\Delta T_k$ | 动力学过冷度 |
| $\Delta T_r$ | 与曲率相关的过冷度 |
| $\Delta T_t$ | 热力学过冷度 |
| $\Delta T_u$ | 过冷度 |
| $v_c$ | 临界生长速率 |
| $v$ | 凝固前沿推进速率，生长速率 |
| $\Delta V_{m,l\to s}$ | 液固转变时熔点处的体积增量 |
| $\alpha$ | 系统相关常数 |
| $\delta_x$ | 厚度 |

| | |
|---|---|
| $\eta$ | 动态熔化粘度 |
| $\lambda_{al}$ | 初始枝晶间距 |
| $\lambda_e$ | 片间距 |
| $\mu$ | 粒子与液体热体导系数之比 |
| $\Delta\rho$ | 密度差 |
| $\Delta\rho$（$T$，$c$） | 热诱发和/或溶胶诱发的密度差 |
| $\Delta\sigma$ | 表面能差 |
| ACCESS | Aachen 空间凝固中心 |
| AGHF | 新式梯度加热装置 |
| AMF | 自动化反射炉 |
| ASTP | Apollo-Soyus 试验计划 |
| CHF | 连续加热装置 |
| CVD | 化学气相沉积 |
| CVT | 化学气相传输 |
| D1；SL-D1 | 第一个德国空间实验室计划 |
| D2 | 第二个德国空间实验室计划 |
| ELLI | Einellipsoid-Spiegelofen（单椭球面反射炉） |
| emf | 电动势 |
| ESA | 欧洲空间机构 |
| ESTEC | 欧洲空间研究和技术中心 |
| EURECA | 欧洲信息检索公司 |
| FSLP | 第一空间实验室仪器舱 |
| GFQ | 带淬火槽的梯度炉 |
| GHF | 梯度加热装置 |
| HOLOP | 全息光学实验室 |
| HFT | 涡轮叶片的加热装置 |
| HTT | 高温恒温器 |
| IHF | 等温加热装置 |
| IML1 | 第一个国际微重力实验室 |
| micro-g，$\mu$g | 低重力，微重力 |
| NASDA | 日本国家宇航空间发展机构 |
| OSIRIS | 通过太空凝固精炼的氧化物弥散相强化单晶体 |
| PCF | 蛋白质结晶装置 |
| PVD | 物理气相沉积 |
| PVT | 物理气相传输 |
| SEM | 扫描电子显微镜 |
| SL-J | 日本空间实验室计划 |
| SL-3 | 空间实验室计划 3 |
| SPAR | 空间加工应用火箭计划 |

| | |
|---|---|
| TEMPUS | 电磁悬浮无模具加工装置 |
| TEM | TEXUS 实验模型 |
| TEXUS | 微重力下的技术实验 |
| TCS | 硫化三甘氨酸 |
| 1g | 标准重力 |
| 1975—1992 | 太空飞行搭载的材料试验 |
| 1975 年 7 月 | Apcllo-Soy112 试验计划（ASTP） |
| 1975 年 12 月 | SPAR-I（空间加工应用火箭） |
| 1981 年 | SPAR VI |
| 1981 年 5 月 8 日 | TEXUS4 |
| 1982 年 4 月 29 日 | TEXUS5 |
| 1984 年 5 月 8 日 | TEXUS6 |
| 1984 年 5 月 15 日 | TEXUS10 |
| 1983 年 | SPAR-IX |
| 1983 年 11 月 28 日 | FSLP/空间实验室 1/SL-1：空间实验室 + 1 平台 |
| 1985 年 4 月 29 日 | 空间实验室 3/SL-3：空间实验室 + 特殊发射支撑结构 |
| 1985 年 10 月 30 日 | 德国空间实验室发射 D1：空间实验室 + 支撑结构 |
| 1991 年 5 月 16 日 | EURECA：带自动装置的材料科学仪器舱 |
| 1991 年 6 月 17 日 | Spacelab-J（apan）：日本空间实验室 |
| 1992 年 9 月 24 日 | 德国空间实验室发射 D2：空间实验室 + 单支撑结构 |

## 12.1 显微组织

显微组织展示了具有晶体结构缺陷的凝固物质的微观状态，并且能够达到几个原子的分辨率。经典的铸锭显微组织（如图 12-1 所示）包括了铸锭某一部分的各个端面。

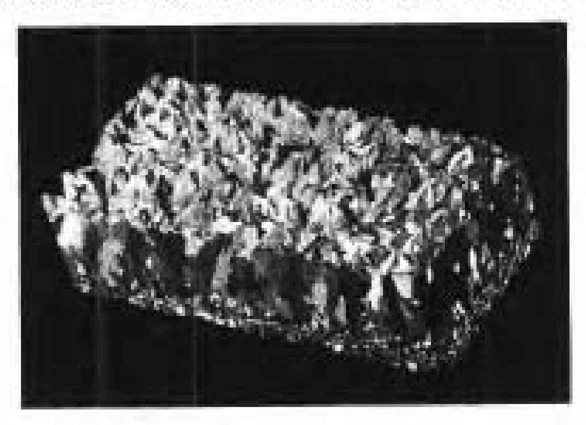


图 12-1 该淬火（较低端）铸注（上端）态 Al 基合金铸锭，其底部冷却速度快，呈现出典型的等轴状（小球状）显微组织，其上部形成柱状显微组织，因而在铸注的顶部显示出枝晶生长界面（Sahm，1986）

成核数决定着晶粒的数量，结晶前沿形貌决定着晶粒的形状。图 12-2 显示了几种

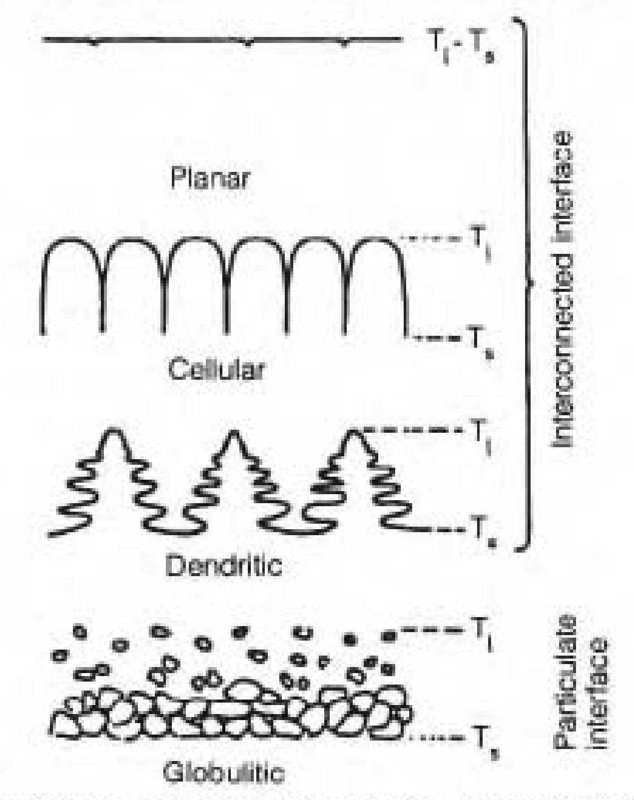



图 12-2 生长界面形貌的基本类型决定最终显微组织。生长形貌由过程参数确定，如生长速率 $v$，温度梯度 $G$，合金元素的浓度 $C_i$，液相温度 $T_l$，固相温度 $T_s$（Sahm，1986）

可能的基本的晶粒形状。尤为使人感兴趣的是等轴（小球状）晶与柱状晶之间的转变，如果晶界被消除，柱状晶也可能导致单晶体的形成。

·p.543·

## 12.2 显微组织形成的驱动力

凝固的驱动力是各种类型的过冷度。总过冷度 $\Delta T_u$ 由下式给出：

$$\Delta T_u = \Delta T_t + \Delta T_k + \Delta T_c + \Delta T_r \quad (12\text{-}1)$$

通常，只要对一个足够强烈的冷却过程施加极高的冷却速率 $\dot{T}$，熔液便会产生热力学过冷 $\Delta T_t$，除非 $\Delta T_u > \Delta T_g$（这里 $\Delta T_g$ 是距玻璃温度的过冷度），否则，这将不可避免地导致晶核的形成。动力学过冷度 $\Delta T_k$ 在单晶体生长过程中具有控制某些刻面形成的作用。成分过冷度 $\Delta T_c$ 代表了合金（即由几种组元组成的材料）结晶前沿形貌稳定性的突出现象。与曲率相关的过冷度 $\Delta T_r$ 本质上表征了如图（图 12-3）所示的界面前沿形貌与其它驱动力之间的平衡条件。尽管 $\Delta T_k$ 在这方面也是很重要的，但是，只要进一步的研究所揭示的问题迄今无法解释，那么，与微重力密切相关的两种驱动力只有 $\Delta T_t$ 和 $\Delta T_c$（见第 1 章 1.1—1.5 节和第 5 卷第 10 章 10.2 节）。

·p.544·

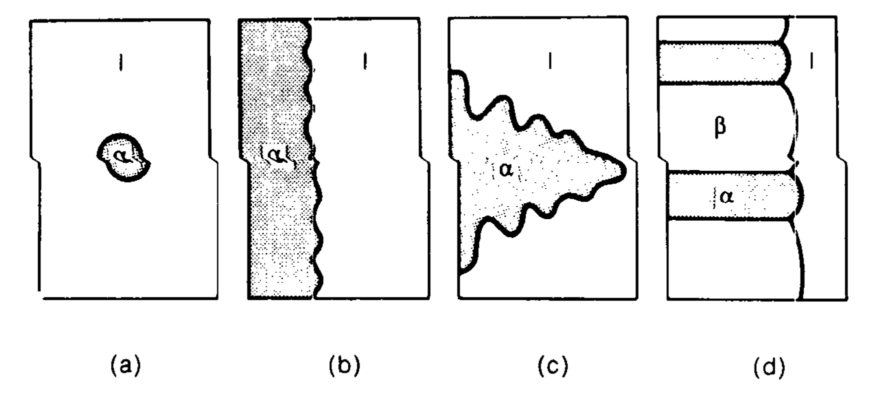



图 12-3 各种固-液界面的形貌。凝固形貌是由固-液界面处两种因素相互作用决定的。这两种因素是溶质的扩散（或加热）和毛细作用。前者导致界面曲率增至最大，而后者则导致界面曲率减至最小。因此，实际上观察到的晶体形貌是这两个因素综合作用的结果，该过程可表示为形核（a），界面不稳定性（b），枝晶生长（c）和共晶生长(d)（选自 Kurz 和 Fisher，1984）

## 12.3 形核与过冷

### 12.3.1 理论基础

可通过两种不同的途径使过冷熔体达到非平衡状态，即通过快速淬火或无容器过冷，两者均可在晶核或非晶体形成之前导致高过冷温度。

特别是采用极高冷却速率的强力方法（例如熔体雾化或熔体-旋转法）将获得高 $\Delta T_t$ 值。$\Delta T_t$ 由下式计算：

$$\Delta T_t = \dot{T} . t_q \qquad (12\text{-}2)$$

式中淬火时间 $t_q$ 必须很短以确保高 $T$ 值，一般假定试样具有很大的表面/体积比（$S/V$）。

但是，无容器加工允许试样具有较大的体积以及低 $S/V$ 比值，且冷却时间较短（即 $t_q$ 值增大）。利用无容器加工方法，即使液体是非常纯净的，也可使不受器壁影响（器壁通常引起不均匀形核）的熔融材料产生热力学过冷，从而使研究过冷熔体的行为变得较为困难。在本文中，一个有意义的暗示可能是下面的问题，即：有可能产生出较大体积的非晶凝固的金属材料吗？根据无容器熔化和凝固的微重力试验，提出了一个存在争议的加工假设，即假设金属熔液中没有均匀形核而只有非均匀形核，于是产生了一个颇为有趣的科学问题（Sahm，1983）。

·p.545·

采用微重力试验方法研究过冷熔体中生核和显微组织形成等诸多现象，看来是大有可为的。

### 12.3.2 步骤、方法和装置

利用诸如熔体旋转或平面流动铸造（Hug 和 Sahm，1988）快速定向凝固（Kiminami 和 Sahm，1986），早期的 Bardenheuer 和 Blechmann（1939）或 Kiminami 等人（1989）报道了炉渣层大块接触体积过冷，微小的悬浮液滴的过冷（Perepezko，1980）和激光或粒子束处理（Spaepen，1986 或 Mordike，1990）等试验方法，已经完成和正在进行的大量的与过冷和形核有关的工作。两种不必进入太空既可进行的无容器加工方法利用的是落管、落塔（图 12-4）或悬浮技术。

真空落管或落塔的降落高度范围由 3m 至 100m 以上，可以提供 1—10s 的降至 $10^{-6}$g 的微重力。在一篇 ESA 报告（1989）中描述了这种装置。此类装置通常用于研究过冷能力和形核、亚稳相或非晶态的形成（如 Lacy 等，1981；Lacy 等，1982；Drehman 和 Turnbull，1981；Vinet 等，1991）。

用于研究形核和过冷的其它方法是浮熔法和凝固法。这些方法是利用非接触力，如声场、空气流（声学悬浮器或气动悬浮器）或电磁力（静电悬浮器或电磁悬浮器）。

·p.547·

在声学悬浮器（Wang，1979；Lierke 和 Groβbach，1975；Lierke 等，1983）的气腔内会产生许多驻波。如果把试样放在某一驻波附近，该试样将会受到一个回复力。声悬浮特别适用于加工玻璃。与其它方法不同，它加工的材料不必具备金属性和导电性，而且最理想的是可使氧化玻璃在某种气体环境中熔化并保持化学计量比。迄今已推出了几种不同的方法：

——单轴声悬浮：利用单声源形成一个圆柱腔（Lierke，1976）。

——三轴声悬浮器：在矩形腔内利用三个正交的发射器产生许多驻波，从而在腔的中心形成一个能量井（Wang 等，1974）；这种装置可以使低密度试样在单位重力下悬浮起来。

——单轴干涉悬浮器（Whymark，1975）。

气动悬浮器（Oran 等，1982）中空气或气体的使用属于另一种完全不同的悬浮方

法。试样由几个规则排布的喷嘴射出的高速气流支撑着。

还可以利用静电力获得另一种悬浮。因为电磁力必须动态控制，所以通常采取一种排布方式（Rhim 等，1985），即通过电极电位来监测和控制试样位置。

一种非常适用于金属的方法是电磁悬浮技术。将金属试样置于由射频电流激发线圈所产生的不均匀电磁场内，从而在试样中感应涡流电流，试样本身又产生一个与外部磁场相反的磁场。因此，试样受到了与外部线圈磁场方向相反的排斥力。而且，这种排斥力被试样的重量所抵消。这种方法由 Much（1923）申请了专利，并且首次由 Okress 等人用试验证实了（1952）。Rony（1964）也提出了一种理论分析方法。

·p.548·

电磁悬浮是研究液态和固态金属非常有效的工具。可用于研究过冷金属溶液的许多物理性质，如表面张力和粘度（Mogi 等，1986）、密度（Shiraishi 和 Ward，1964）、过冷能力（Willnecker 等，1988）、凝固前沿动力学（Schleip 等，1988）和生长前沿形貌（Walker，1961）。

受地心约束的电磁悬浮的缺点是由同一涡流电流引起的悬浮和加热。因此，

——对金属而言，其地心实验的温度极限较低，一般约为 1273K；

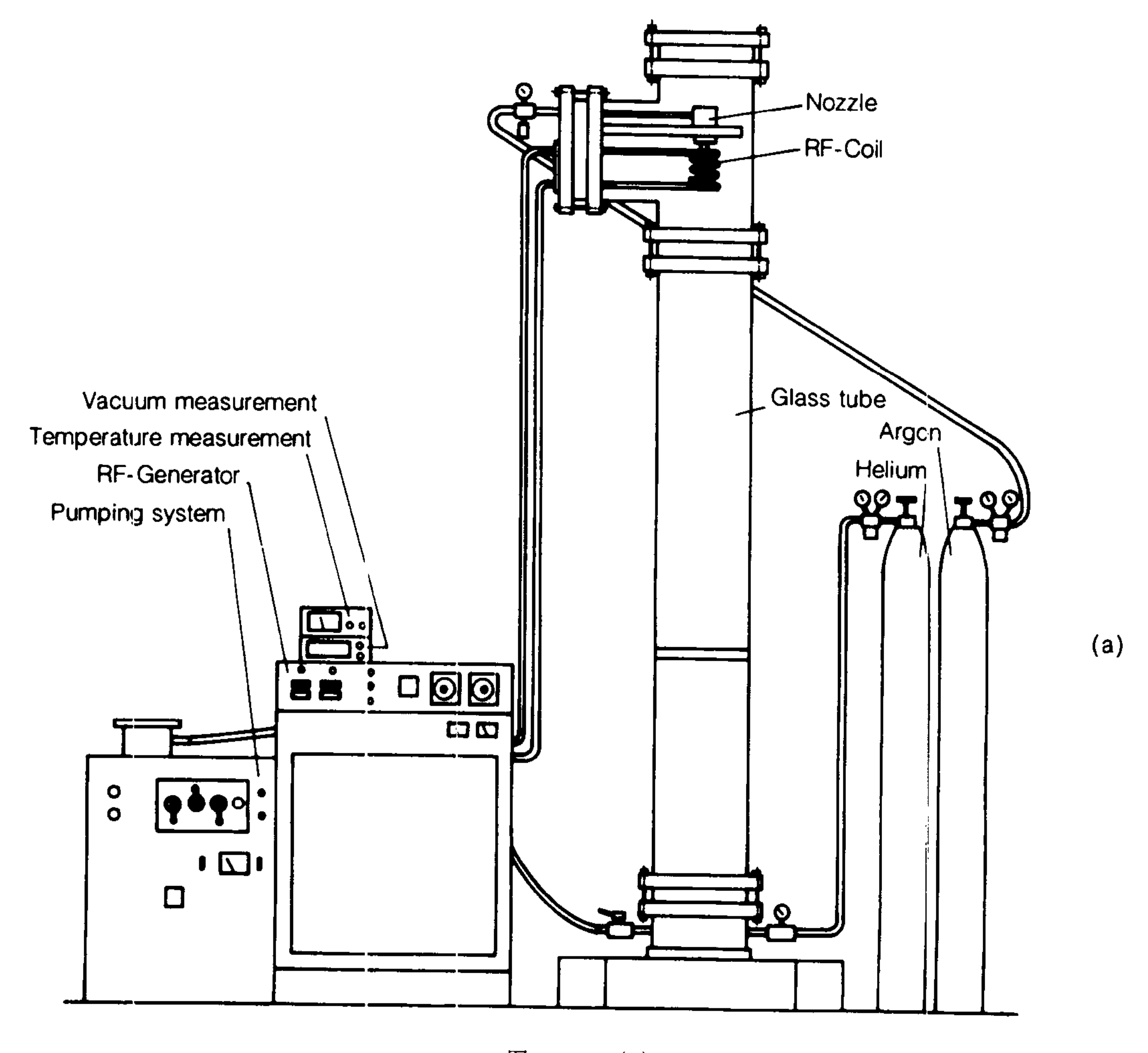



图 12-4 （a）

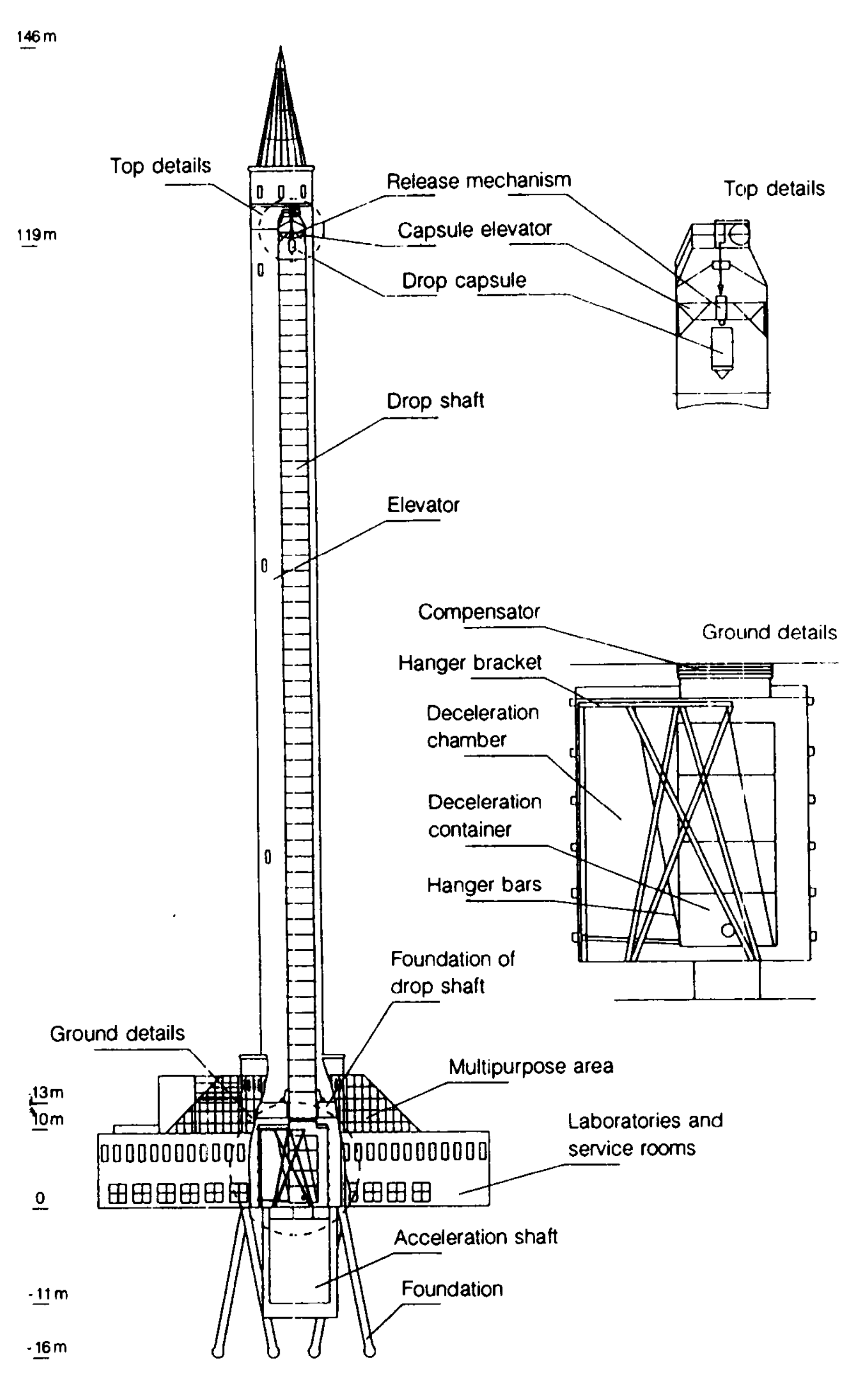

146m
119m
13m
10m
0
-11m
-16m
Top details
Release mechanism
Capsule elevator
Drop capsule
Top details
Drop shaft
Elevator
Compensator
Ground details
Hanger bracket
Deceleration chamber
Deceleration container
Hanger bars
Foundation of drop shaft
Ground details
Multipurpose area
Laboratories and service rooms
Acceleration shaft
Foundation

图 12-4 (b)

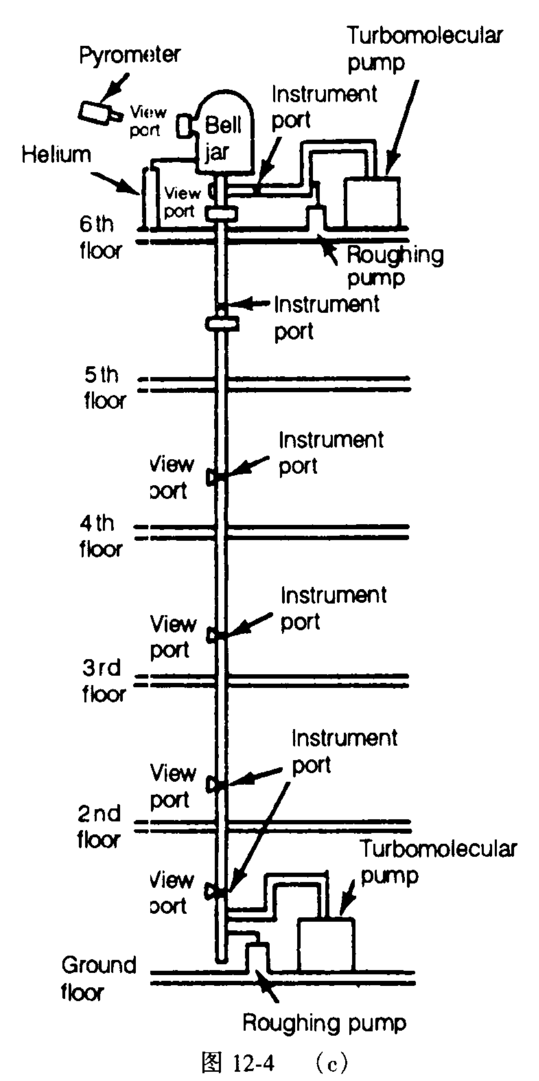



图 12-4 (c)

图 12-4 各种类型的落滴装置：(a) 实验室落管，高度 3m，1/3s 低重力 (Kallien 和 Sahm，1986)；(b) Bremen 落塔，高度 110m，自由落体时间 4.7s (经 FRG，Bremen，ZARM 同意)；(c) 地下落管，深度 101.7m，自由落体时间 4.3s (经 USA，Huntsville，NASA-MSFC 同意)

——由于电磁搅拌，可能产生动态形核；

——要扩大可加工的温度范围，必须使用过冷气体，如氦气或氢气。这里，要考虑纯度问题。

微重力环境可能有助于克服上述缺点。为了实现此目标，已经设计和制造名为 TEMPUS 的无容器加工装置 (Piller 等，1986)，见图 12-5 (a)。经 TEMPUS 允许。

·p.549·

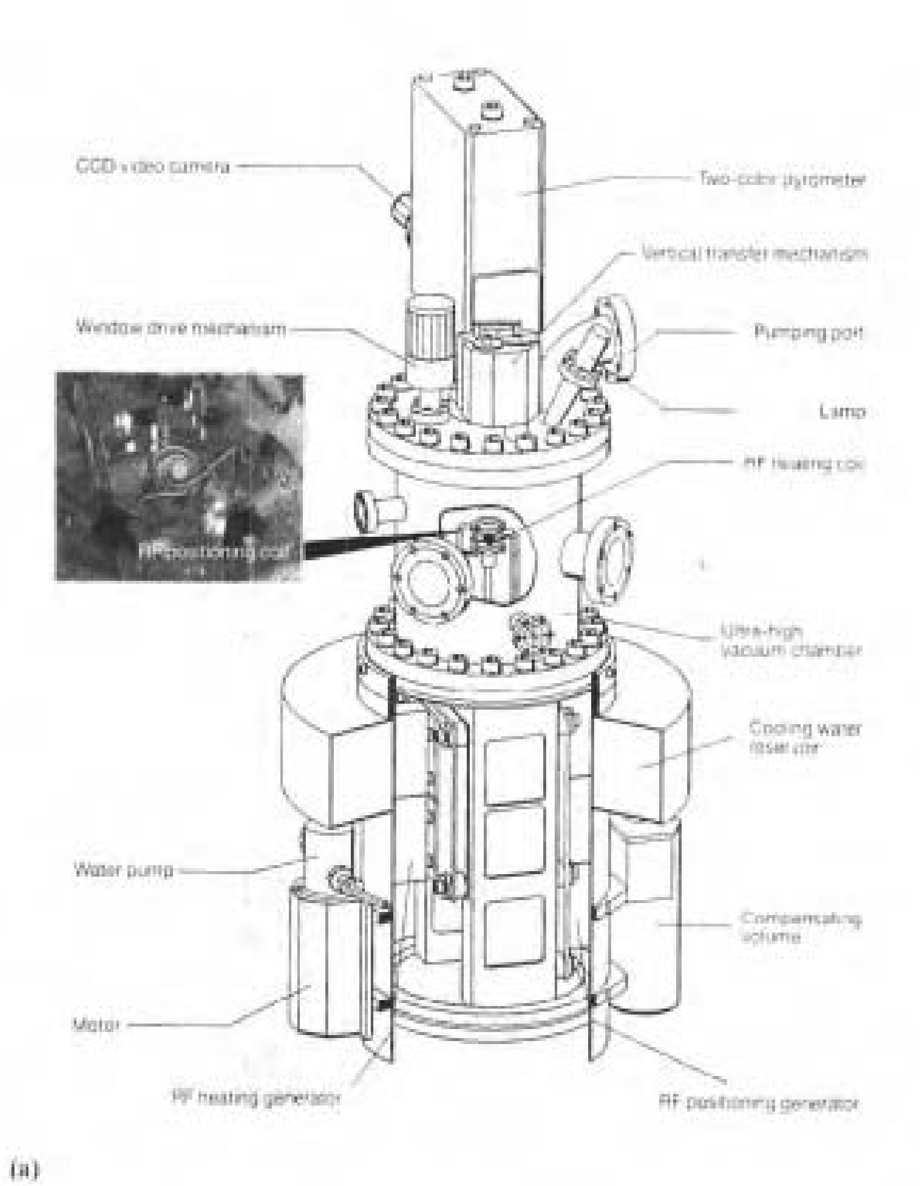
——在 660—2700K 一个较宽的温度范围内加工液态金属；

——分别控制加热和定位，利用四极场定位和双极场加热实现了双频原理，见图 12-5 (b，c)；

——以很小的定位力加工，导致电磁搅拌减弱；

——施加高真空度。

该系统可以测量过冷能力、粘度、表面张力、凝固前沿推进速率以及随温度而变化的过冷状态的其它现象。




(a)

ultra high vacuum
ultra pure gases
positioning coils
$f_2$
f : frequency
$f_2 \neq f_1$
two colour pyrometer high speed device
heating coils $f_1$
sample
specimen manipulator

(b)

(c)

图 12-5 （a）德国的 TEMPUS 电磁悬浮器，采用两组线圈系统，带有独立的定位装置和加热装置——精密的温度测量和超高真空度，该设备可以很好地控制熔融液体行为的研究（经 FRG，Dornier Deutsche Aerospace 同意引用）；（b）两组线圈系统（Walter，1987）；（c）工作中的悬浮器（Walter，1987）

### 12.3.3 研究现状

基于 Turnbull 的实验，过去很长时间内人们确信金属熔液的最大过冷能力应该为 $\Delta T_u$（max）$=0.18T_m$，其中 $T_m$ 为熔点（Turnbull 和 Cech，1950）。Turnbull 等人把熔液细分割成大量的小液滴（直径为几微米），因而减少了统计面上的非均质核心（较小的体积内几乎不含有缺陷）。他们研究了一系列金属，都显示了上述关系，见图 12-6。他们把金属摆放在一个已加热的陶瓷基座上，在冷却基座的同时观察形核过程。Perepezko 大大扩展了这种基本设想，他用油或熔盐做液体密封剂，阻断液态金属与器壁的接触（如 Turnbull 时而使用的陶瓷基座），使液态金属的过冷能力显著增加。此后，进一步改进了实验条件，使电磁悬浮提供更多的数据，对高熔点尤为显著。图 12-6 显示出纯金属的过冷度数据。而表 12-1 列出了几种合金的过冷度数据。

·p.550·

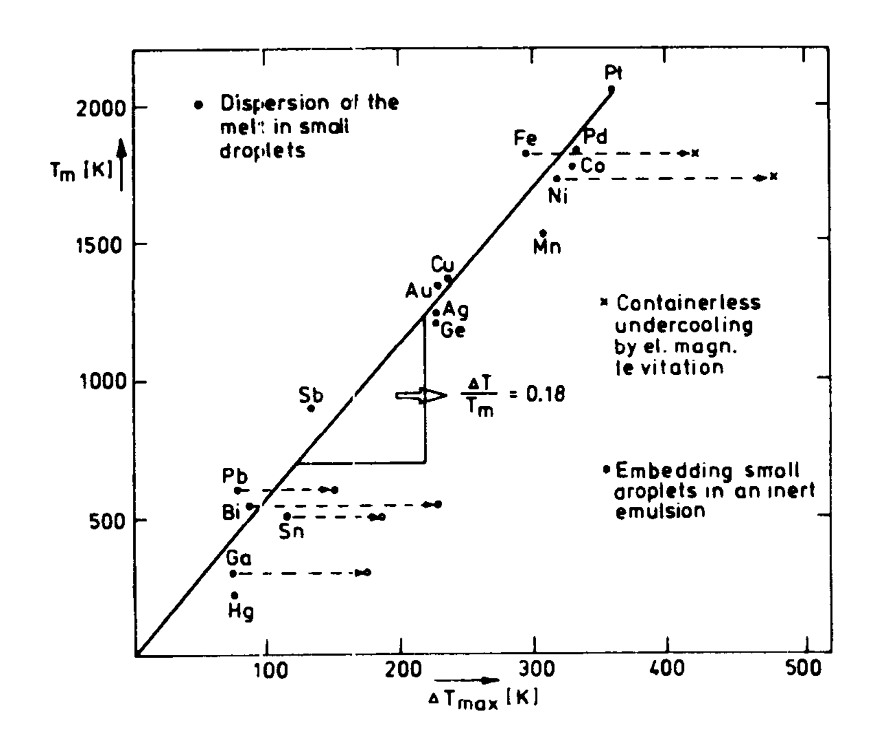



图 12-6 实验测定的最大过冷温度 $\Delta T_u$（max）随熔化温度变化的关系曲线，图中 $T_m$ 系纯金属熔点（Zarzycki 等，1988）

到目前为止，电磁悬浮是使实验者能够测量过冷金属液体热物理性能的唯一的已知技术。就该技术而言，已得到了非常有价值的结果。例如，可将 Fe-Ni 合金过冷到以前从未达到的程度（Willnecker 等，1986）。凝固总是在不均匀表面处开始，而均匀形核尚未得到证实（图 12-7）。

一些研究者把高过冷度下显微组织形成过程中，凝固前沿推进速率 $v$ 和最终晶粒尺寸确定为 $\Delta T_u$ 的函数。在特定的 $\Delta T_u$ 值，即 $Cu_{70}Ni_{30}$的 $\Delta T_u=193K$、$Cu_{69}Ni_{30}B_1$ 的 $\Delta T_u=225K$，这两种合金偏离了预期的可能的特性曲线（$v-\Delta T_u$）。这些偏离值严格对应着晶粒尺寸突然减小的温度（图 12-8）。由图还可观察到，尽管两种合金的过冷程度不同，但相应的凝固速率相同，即 $v=20m/s$，这表明晶粒细化的原因可能不是动力学因素而

是过冷因素。

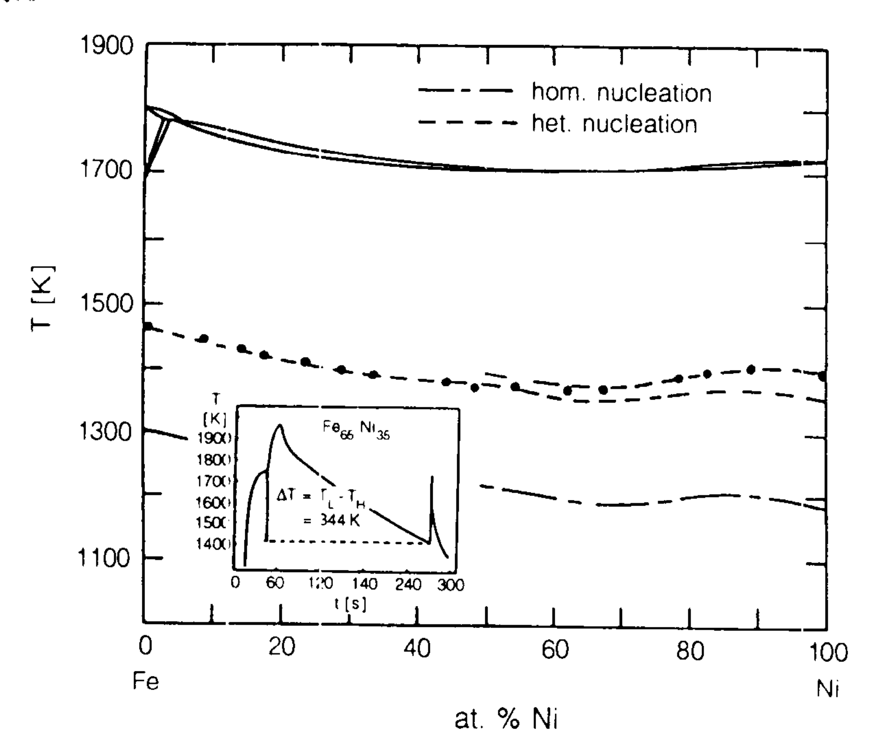



图 12-7 Fe-Ni 相图以及电磁悬浮加工的大块试样的过冷实验结果（实心点）。虚线表示对应于不同形核过程的浓度-过冷度关系曲线的计算值。插图描绘了凝固开始之后温度急剧升高的典型的温度-时间曲线（Willnecker 等，1986）

·p.551·

**表 12-1 在一些合金中得到的最大过冷度**

| Alloy | $T$ [K] | $\Delta T/T_L$ | Method |
|---|---|---|---|
| Sn-Pb（>10 at%Sn） | 160 | 0.26 | 微小颗粒法 |
| Sn-Pb（<10 at%Sn） | 180 | 0.38 | 微小颗粒法 |
| Sn-Bi（<45 at%Bi） | 225 | 0.40 | 微小颗粒法 |
| Pb-Bi（<41 at%Bi） | 160 | 0.35 | 微小颗粒法 |
| Pb-Sb（3.7 at%Sb） | 144 | 0.26 | 微小颗粒法 |
| Bi-Cd（30—60 at%Cd） | 150 | 0.32 | 微小颗粒法 |
| Te-Cu（<12.5 at%Cu） | 264 | 0.36 | 微小颗粒法 |
| Te-Cu（19—39 at%Cu） | | | |
| Nb-Ge（13—25 at%Ge） | 495 | 0.22 | 落管法 |
| Al-10%Sn | 99 | 0.11 | 微小颗粒法 |
| Fe-0.32%C | 281 | 0.16 | 渣袋法 |
| Al-Si 4330 Steel（4330） | 200 | 0.11 | 渣袋法 |
| Steel，440C | 150 | 0.09 | 渣袋法 |
| Fe-Ni（0—100at% Ni） | 355 | 0.20 | 悬浮法 |
| Cu-Ni | 268 | 0.18 | 悬浮法 |
| Stainless steel（316） | 475 | 0.28 | 渣袋法 |
| Ni-32.5%Sn | 380 | 0.27 | 渣袋法 |
| $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ | | | |

·p. 552·

前述试验都是在正常重力环境下进行的。要在微重力环境下进行试验，最简便的达

到失重状态的方法是利用在落管中所能获得的自由落体。$Pd_{77.5}Si_{16.5}Cu_6$ 液滴的自由落体无容器凝固就是实例之一（Hug 等，1986）。根据所选择的粒子尺寸和所采用的冷却速率，可形成部分非晶态或完全结晶态的粒子（图 12-9）。

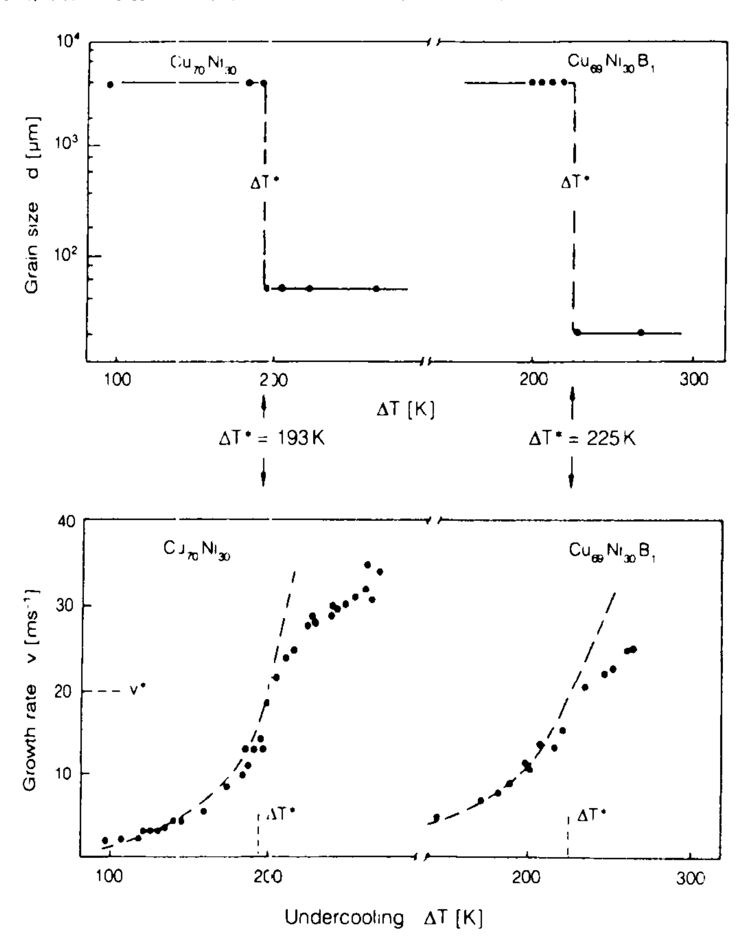



图 12-8 晶粒尺寸和凝固前沿推进速率与过冷温度的关系曲线（Willnecker 等，1986）

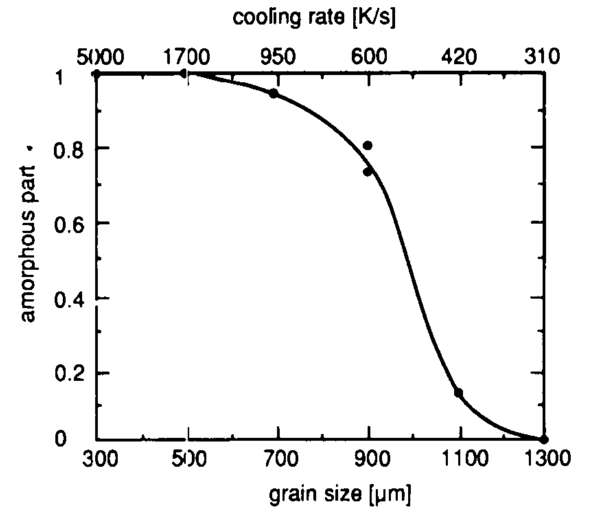



图 12-9 采用实验室落管无容器凝固形成的 $Pd_{77.5}Si_{16.5}Cu_6$ 粒子的非晶态百分比

遗憾的是落管试验只能进行小试样的凝固。迄今为止，已掌握的来自外部空间搭载的试验结果为数不多。这些主要集中于非晶体和氧化物的研究结果，已发表在各种各样的会议论文集中（例如：NASA，1980；ESA，1983；ESA，1987）。1992 年的 IML-2 计划，拟将 TEMPUS 装置（图 12-5）安放在火箭上。

## 12.4 凝固前沿动力学

所有的微重力环境下凝固研究的主要目的，是加深我们对流体力学与液-固相变之间交互作用的理解。要实现这一目标，可能需将重力导致的传输机制（如浮力、沉积和自然对流）与非重力相关过程（如扩散和特殊类型的对流）分离开，以便于研究单一机制对总的热量传输和质量传输的贡献，并确定生长形貌的转变点。下列微重力相关的基本因素几乎涉及到所有的材料加工现象：

重力导致的传输过程

(1) $\Delta\rho$（$T$，$c$）诱发的浮力和沉积。

(2) $\Delta\rho$（$T$）和 $\Delta\rho$（$c$）诱发的自然对流。

非重力导致的传输过程

(1) $\Delta_{\rho L\text{-}S}$—$1/\Delta V_{m,L-S}$引起的对流。

(2) $\Delta\sigma$（$T$）和 $\Delta\sigma$（$c$）诱发的马兰格尼（Marangoni）对流。

(3) 扩散。

以上 $\Delta\rho$ = 密度差，$\Delta\sigma$ = 表面能差，$T$ = 温度，$C$ = 浓度，$\Delta\rho$（$T$，$c$）= 热诱发和溶胶诱发的密度差，$\Delta V_{m,L\to S}$ = 液固转变点，即熔点的体积增量。

凝固前沿动力学的研究范围，涉及到凝固前沿与强烈影响质量和热量传输过程的宏观或微观对流之间的交互作用，包括与液-固界面上的离散粒子的交互作用。

·p.553·

当浇注合金熔液时，成分过冷度就成为显微组织形成过程中的一个决定性因素。由于温度梯度太小，因而无法均衡过饱和区域凝固前沿和凝固产物前方的浓度聚集，见图 12-10。

成分过冷可用来研究靠近凝固前沿处形貌稳定性与对流引起的热浮力或溶液浮力的交互作用。因而，$\Delta T_c$ 是凝固前沿动力学的主要参数之一。与过饱和有关的因素也影响对 $\mu g$ 气相生长所进行的观察。可以由生长前沿界面的稳定性准则粗略地推导出 $\Delta T_c$：

$$\Delta T_c = GD/v \tag{12-3}$$

式中 $\Delta T_c$ 是成分过冷温度，$D$ 是液态平均原子扩散系数，$G$ 是结晶线处液体的温度梯度，$v$ 是生长速率。方程（12-3）可由下面这个众所周知的表达式推导出来：

$$G/v = mc_0(1 - k_0)/k_0 D = m\Delta c/D = (T_1 - T_q)/D \tag{12-4}$$

式中 $m$ 是对应于凝固合金的液相线的斜率，$k_0$ 是平衡分配系数，$T_1$ 是对应于实际（过饱和）液体成分的液相线温度，$T_q$ 是同一区域液体的实际温度。

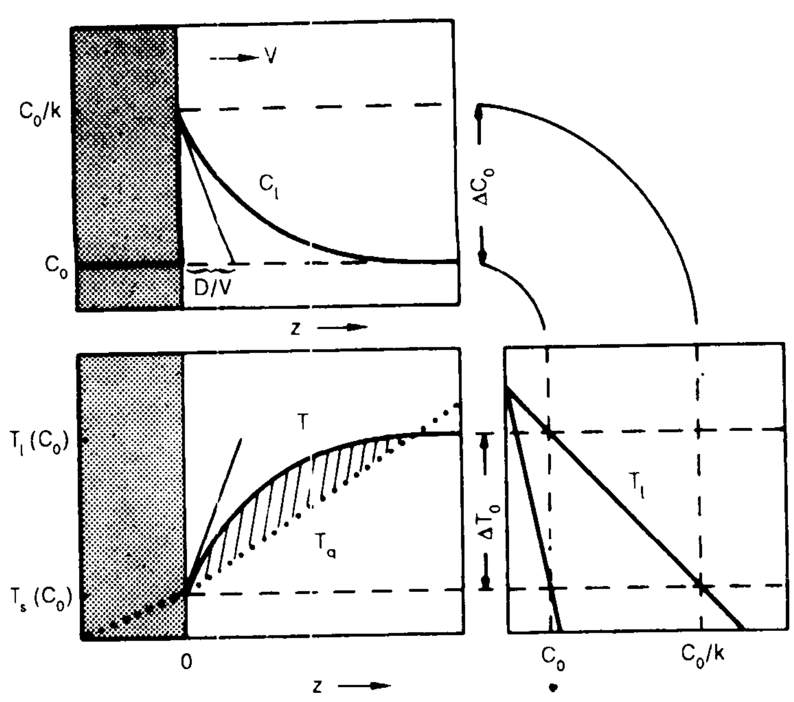



图 12-10 合金中的成分过冷。下图示出给定生长速率的稳态边界扩散层。该层对应着凝固前沿处的浓度聚集区。取自右下方相图的 $T_l$ 温度曲线被转换到左下方的图中。在铸锭中由于热量流失所产生的温度梯度形成的实验温度 $T_q$ 用点线表示。恰好在凝固线上的 $T_q$ 低于 $T_l$。交叉影线区域叫做成分过冷区（Kurz 和 Fisher，1984）

## 12.4.1 凝固前沿形貌

### 12.4.1.1 理论基础

·p.554·

两种过冷度 $\Delta T_c$ 和 $\Delta T_r$ 互补，使得溶胶效应和生长前沿形貌曲率的强烈迭代更为显著。与微重力研究的相关性在于有效分配系数取决于边界层。在 Coriell 和 Sekerka 滞膜模型中，靠近固-液界面处膜的厚度为 $\delta_x$。利用 $\delta_x$ 通过下式确定有效分配系数：

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)\exp(v\delta_x / D)} \tag{12-5}$$

由于 $\delta_x$ 值对生长前沿的对流条件很敏感，所以，在正常重力的实验室中所得到的结果与在 $\mu g$ 环境下所得到结果相比较，表明 $\mu g$ 为验证凝固理论模型提供了一个理想的环境。与在地球上相比，显然可以更详细、更精确地研究由热溶胶对流形成的环境［名词"热溶胶对流"（thermosolutal convection）指由温度和/或溶质（即浓度）梯度引起的自然对流。温度和/或溶质梯度还可引起浮力流。"热溶胶对流"已成为微重力学界普遍承认的术语］。

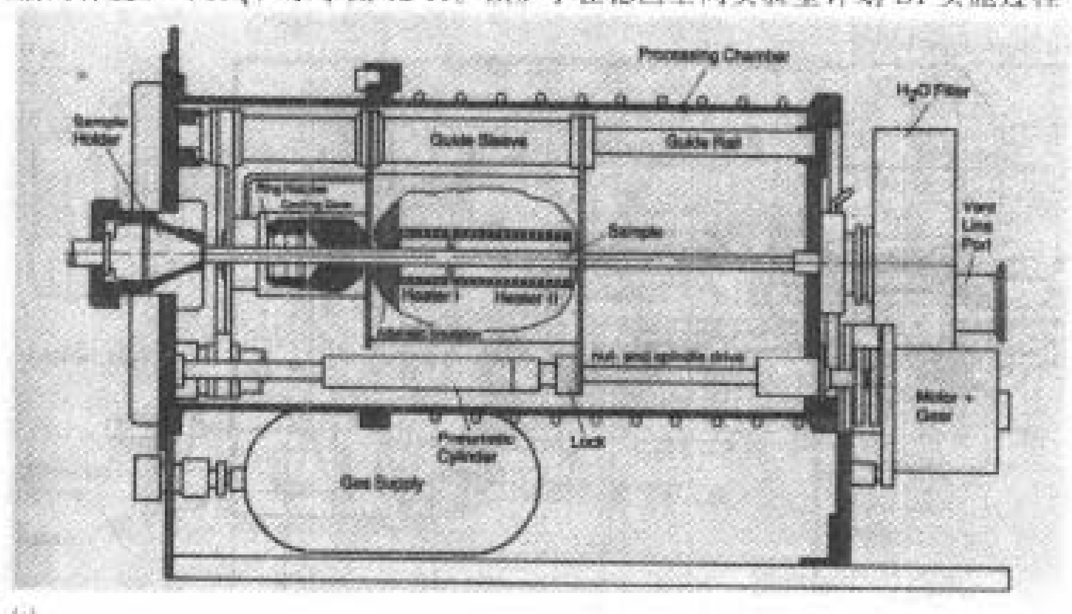
### 12.4.1.2 步骤、方法和装置

如果在地球上强烈屏蔽热传输和质量传输的对流作用被消除，那么就能够获得液态传输和质量传输的精确、可靠的参数。消除此类重力相关过程的微重力环境是获得对于研究任何凝固前沿理论模型必不可少的试验数据的理想的可能的试验场所。因而，在微

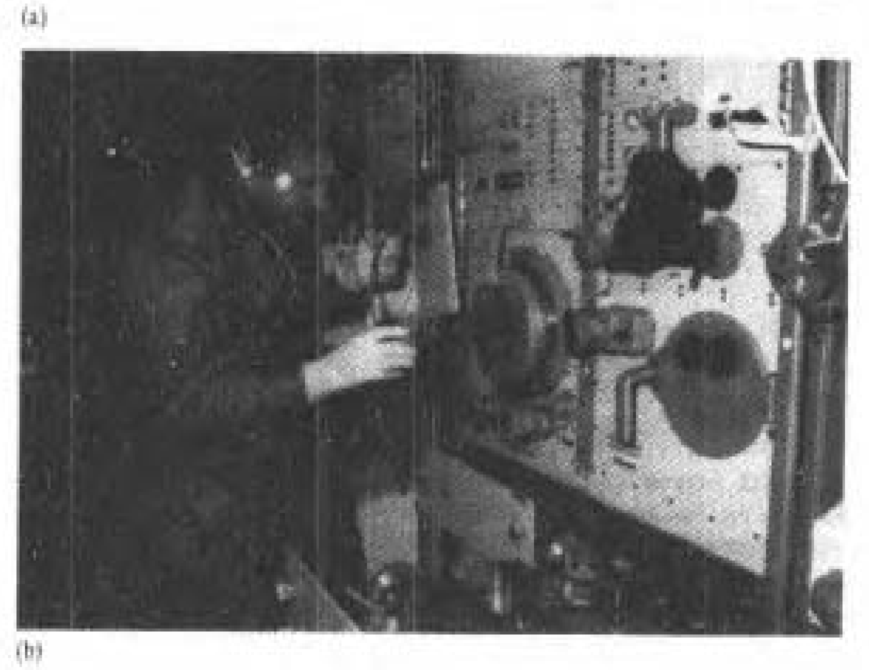
重力环境中测定的金属熔液（Sn/In）的扩散系数，已达到1%以上的精度。高精度的热物理数据表征着明确的、优化的凝固条件，无疑，它们是模型化的必要条件。

专门用于研究液态金属自扩散和非均匀扩散机制的高温恒温器（HTT），可以在525K和673K之间等温处理8个试样。每个试样夹头装有两个加热丝，可使加热和冷却具有确定的温度梯度，并且使固定相上方具有确定的等温温度曲线。

正如图12-10所示，研究热溶质效应的一个非常有效的方法是测量固-液界面的浓度曲线。因为温度梯度也是非常重要的（图12-10），所以用于这项研究的炉子必须能够提供各种各样的温 度曲线，而且必须具备固定的淬火效率。为此类试验设计的炉子，带淬火槽的梯度炉（GFQ）示于图12-11。该炉子在德国空间实验室计划D1实施过程中提




(a)



(b)

图12-11　德国的GFQ是备有两个独立控制的加热区和淬火区的布里奇曼（Bridgman）式梯度炉。固-液界面位于绝热区，以使径向温度梯度减至最小。淬火时，整个炉体快速易位，用水喷射被淬火的液体零件（得到Dornier Deutsche航空航天局的同意）

供了一些极为有趣的结果。

·p.555·

有关原位控制结晶前沿的凝固过程的数据在基础研究中是最为重要的。有人提出脉冲电流感应辉纹，因而刻画出生长前沿的轮廓。Peltier 划界装置已被成功地应用在一种探空火箭（TEXUS）炉（TEM02-3）上，该装置是梯度加热设备（GHF），见下文。此外，利用塞贝克（Seebeck）效应的另一种原位检测装置——Peltier 划界测量仪被安装在 MEPHISTO 设备上，见图 12-12（a）。通过测定同一试样的两个固-液界面的电动势，就可以获得有关固-液界面温度的连续反馈［关于测量原理见图 12-12（b）］。

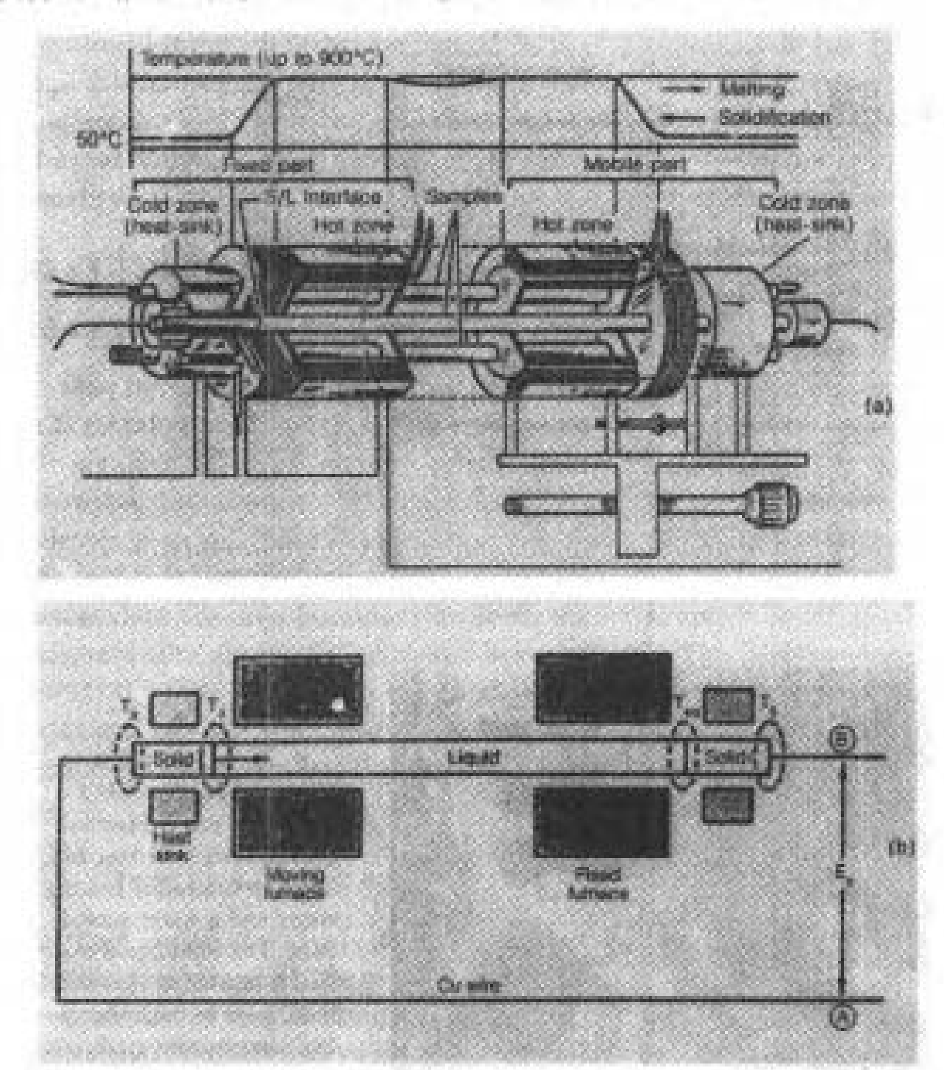



图 12-12　法国的 MEPHISTO 装置是用于进行有关生长参数和对流对凝固试样的生长机制和性能的影响的基础研究工作。（a）该系统由镜面对称分布的两个布里奇曼炉组成，一个长试样的中段可以在炉内重熔；（b）通过保持某一固-液界面静止不变，同时在相反的界面处重熔或凝固，既可在冷端之间产生电动势（emf）（塞贝克电势差）（Seebeck voltage）。根据此电动势，可以精确地测定非静态固-液界面的实际温度（ESA，1989）

·p.556

研究凝固前沿动力学的第三种途径是采用低熔点有机物的透明型体系。这些方法借

助于示踪器和全息照相法、干涉法、偏振测量法等非接触式温度场和对流场测定法，通过观察宏观和微观对流将重点集中于界面形貌的研究上。图 12-13 是一种根据早期 D1 模型全面改进的设备。D2 全息镜片实验室开展了形核动力学、晶体生长、相析出、扩散过程以及透明介质中同类问题的研究工作。

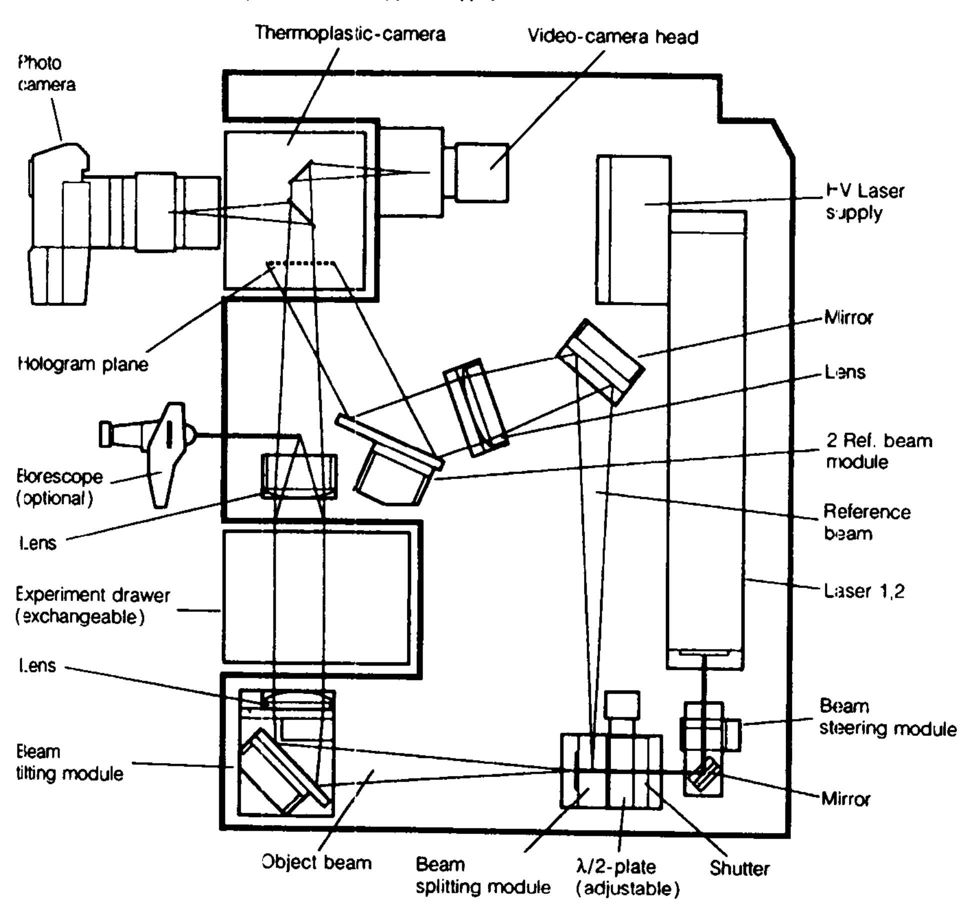



图 12-13　德国全息光学实验室（HOLOP）的光学设备。利用双波长复式爆光全息照相技术，可以在透明介质中观察到由温度梯度或浓度梯度或相的不连续性所引起的折射率的变化。连接地面的电视接收机将使远距离研究操作成为可能（FRG，Dornier Deutsche 航空航天局许可）

12.4.1.3　研究现状

一个平面单向凝固的固-液界面的稳定性由方程（12-3）所示的 $G/v$ 准则来确定。平面界面的不稳定性将导致胞状或者甚至球状界面形貌的形成（图 12-2）。

·p.557·

固-液界面处的温度和浓度曲线反映了界面的不稳定性，而界面不稳定将反映出热溶胶引起的对流运动。在透明材料中可以直接用肉眼观测到这类对流效应。例如 Ecker 等人以前报道的，在 TEXUS10 试验中和德国 D1 空间实验室计划中，曾使用全息干涉仪来观测边界层（1987）。典型体系——琥珀二硝基乙醇具有金属合金的众多特性，因而被作为研究金属凝固的一种典型物质（见 Glicksman，1981）。

在地球上，只有在高凝固速率下，琥珀二硝基乙醇才能持有未受干扰的浓度边界

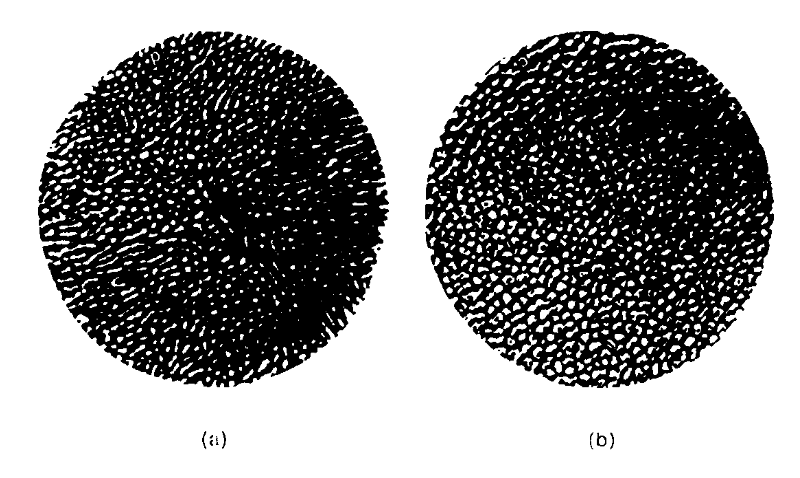
层。而在较低的凝固速率下，富乙醇相的上升液滴破坏了边界层。但是在太空中，在各种凝固速率下均可观察到固定浓度的边界层。此边界层的厚度与理论预测值完全一致（Ecker 等，1987）。

Tensi 和 Schmid（1987）在 1g 和 μg 条件下，测量了 Al-0.3wt%Cu 试样的浓度边界层厚度。在 D1 空间实验室计划实施期间，该合金是在带淬火槽的梯度炉（GFQ）中凝固的。其厚度和浓度曲线与根据纯扩散理论计算所得的曲线趋于一致。在太空中溶质边界层的特征厚度是在地球上参考试验中所得结果的 23.5 倍。

·p.558·

在太空试验中，有机物型体系和金属型合金两者边界层厚度增加的原因在于熔液中缺少对流；对流建立在纯扩散确定的浓度曲线的基础上。

在 D1 计划期间，Billia 等（1987）在梯度加热装置 GHF（见下文）中进行了定向凝固的 Pb-Tl 样品的形貌稳定性试验研究。由于在浓缩合金（25wt%，30wt% 和 40wt%，Tl）中界面处液体中的溶质对流，强烈地影响了胞状形貌。例如，比较地球上和太空中的 Pb-25wt%Tl 样品，表明一些对流诱发的波动在地面试验中就已形成了，并破坏了胞的规则性，见图 12-14。而且，在太空中胞的平均尺寸比在地球上大一些。



(a) (b)

图 12-14 (a) 在地球上和 (b) 在太空中垂直生长的 Pb-30wt%Tl 试样相应横截面的比较。在地球上，胞的形状受四种对流波动的影响。在太空中，胞的形状更规则，更粗大（Billia 等，1987）

Rex 和 Sahm（1987）报道了热溶胶对流对宏观偏析的影响。在 D1 计划期间，在地球上用布里奇曼（Bridgman）装置和 GFQ 炉凝固了 Al-0.3wt%Mg 试样。对于低 Mg 含量合金，仅在 1g 条件下预测了不稳定的对流边界层。根据 Coriell（1987）计算的稳定性相图（图 12-15），液体中的热传输和质量传输在 μg 条件下才是纯扩散控制的。

图 12-16 显示了 1g 和 μg 试样的纵向宏观偏析曲线。在地面试验中，对流的熔体运动减少了 Mg 在凝固前沿的堆积。正如 Coriell 预测的（1987），搭载试样的浓度曲线（a）是熔体中元混合偏析的典型例子，达到 0.3wt%Mg 的标准成分只需 4mm 初始过渡区。

在较高的过冷度下，凝固前沿的形貌变得不稳定，出现枝晶。Tensi 和 Schmidt（1987）以及 Tensi 等（1989）通过 Al-7wt%Si 的结晶，研究了重力对枝晶间距的影响。试验采用的生长速率为 5mm/min 和 3mm/min。图 12-17 显示了试样组织粗大区域的纵向

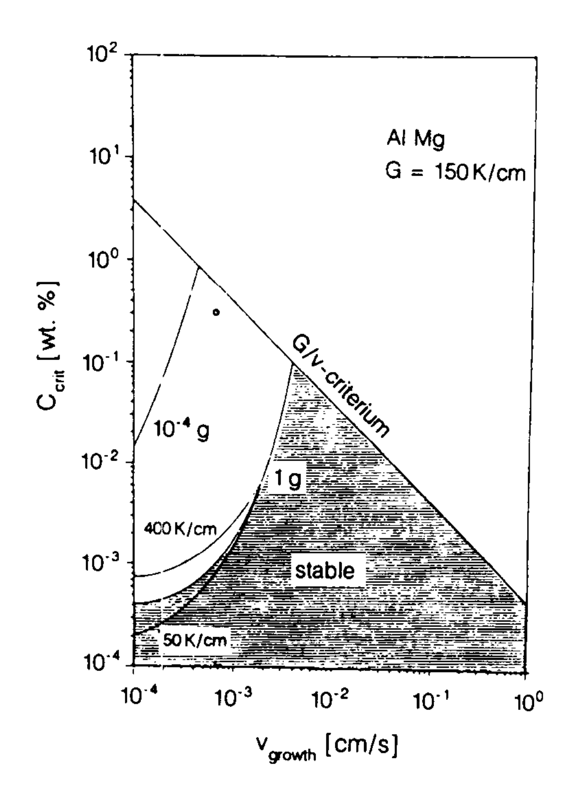



图 12-15 Coriell 对 Al-0.3wt%Mg 合金进行的计算结果，用以测定边界的稳定性。该图表明形貌不稳定性（$G/v$ 准则）和对流混合初期，临界浓度是生长速率的函数。在地球环境中，以代表空间实验室环境特征的 $10^{-4}$g 加速度水平进行计算。圆圈表示选自 D1 试验的试验参数（Rex 和 Sahm，1987）

中截面。1g 和 μg 条件下的试验结果的对比，表明 $v$ = 8mm/min 时枝晶间距几乎相同；但是，$v$ = 5mm/min 时，μg 试样的枝晶间距大于 1g 试样。此现象可根据重力驱动的对流对枝晶间距的影响来解释。在低结晶速率下，晶枝间距似乎没有变化。

·p.560·

Camel 等（1987）曾研究了伪共晶 Al-26wt%Cu 合金在 1g 和 μg 条件下的枝晶生长。微重力试验结果与理论预测结果完全吻合：即在伪共晶试样中，除最终过渡区以外（即扩散控制区），普遍地既不存在径向偏析，也不存在纵向偏析。初始枝晶间距 $\lambda_{al}$比地面试验值大 5 倍；初看图 12-18，明显可见空间试样的枝晶排列规则且尺寸粗大。图 12-19 绘出了 $\lambda_{al}$随生长速率变化的曲线。空间试验结果与古典扩散定律相符，另一方面地面试验结果证实了对受对流影响的生长区域比例定律的预测是正确的。此空间试验证实了枝晶生长的溶胶对流模型。这对于优化地面枝晶凝固工艺也许是有益的。

对于枝晶形貌已进行了全面的研究。通过连续拍摄横截面（一次 20μm）并且使图像重叠，可分析单个枝晶列的三维形状，见图 12-20。于是，可以对初始枝晶、二次枝晶、甚至三次枝晶的三维形状进行稳定性分析，这是向枝晶间区域的 Ostwald 熟化现象的定量分析迈进的重要一步（见下文）。

·p.561·

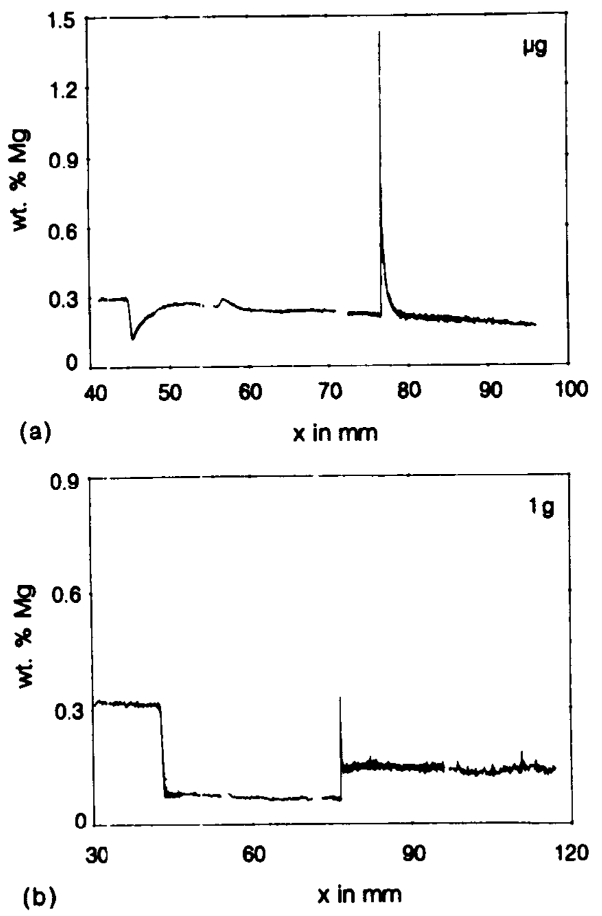



图 12-16 μg 凝固试样的宏观偏析曲线（a）明显地不同于 1g 参照试样。在该试样中没有对流，仅需要 4mm 初始过渡区既可达到名义成分；地面试样（b）仍保持着由扩散系数决定的低浓度水平。而且，在地面试验中 Mg 的总损耗量因对流混合明显增加（Rex 和 Sahm，1987）

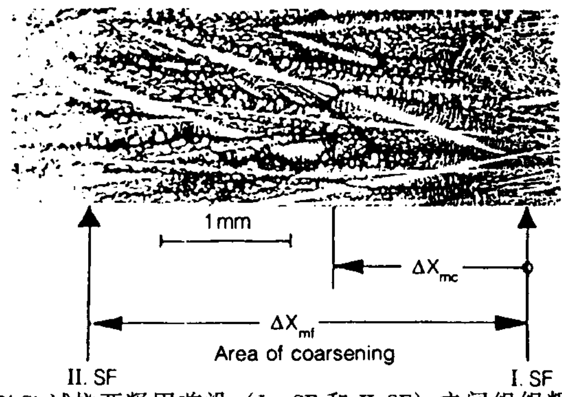
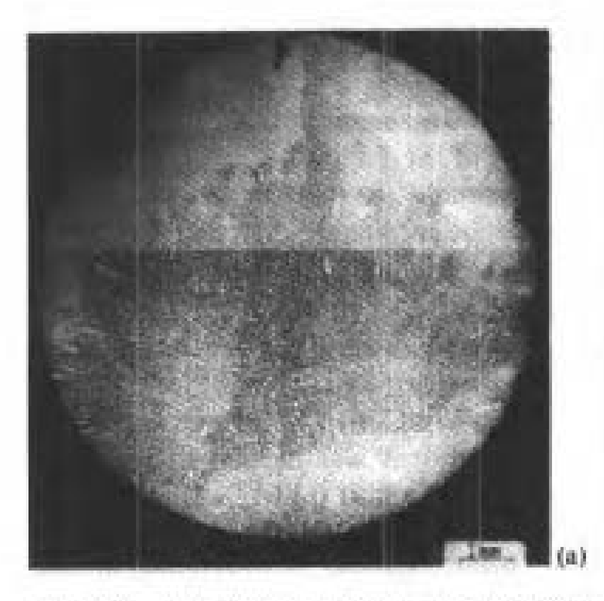



图 12-17 Al-7wt%Si 试样两凝固前沿（I. SF 和 II.SF）之间组织粗大区域纵向中截面的金相照片，I.SF 的右侧：淬火残余熔液；II.SF 的左侧：单向凝固的共晶体（Tensi 等，1989）

## 12.4.2 单晶体生长

### 12.4.2.1 理论基础

在正常的多晶金属合金的凝固过程中经常出现不同的熔化行为，与此相反，单晶体的生长大部分出现在不同熔点的单组元或多组元单相材料中。尽管如此，仍可以把单晶



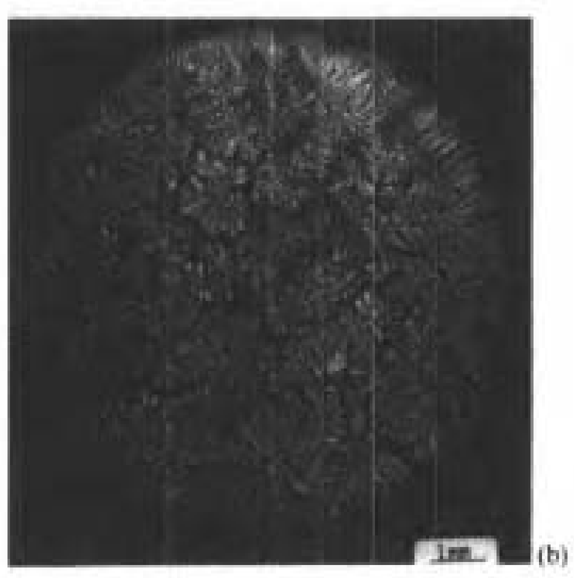


图 12-18 (a) 在地面上和 (b) 在空间凝固的 Al-26wt%Cu 试样相应横截面之间的对比，表明第一种情况下存在径向偏析，而在第二种情况下不存在径向偏析；后者还显示了更粗大、更规则的晶枝（Camel 等，1987）

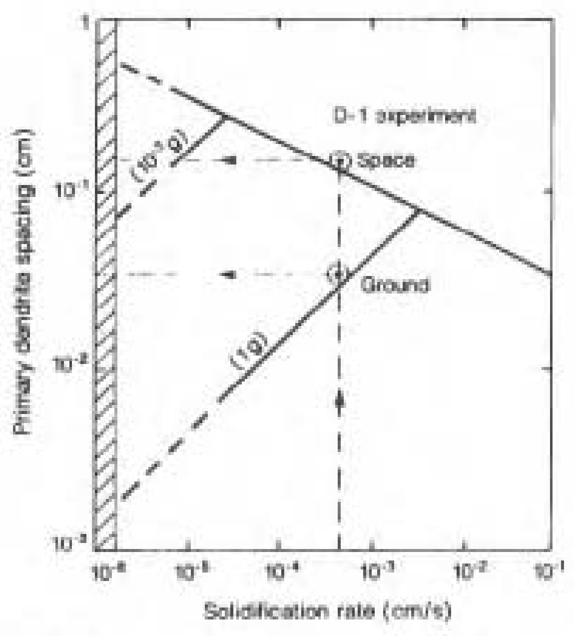



图 12-19 原始枝晶间距与生长速率的关系曲线。（实线）理论值，（●）地面和 D1 试验值（Al-26wt%Cu，$G=25\text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$；Camel 等，1987）

体生长视为凝固前沿动力学的一个特例。对单晶体生长最必不可少的一项过冷度是动力学过冷度，即方程（12-1）中的 $\Delta T_k$。一些动力学过冷度公式是已知的。例如，预测坚厚的平面晶体的生长时，$\Delta T_k$ 可用下式表达：

$$\Delta T_k(\text{平面生长}) = l/C_1 \ln(v/C_2) \tag{12-6}$$

式中 $C_1$ 和 $C_2$ 为常数。但是，假如生长发生在原子扩散界面，那么此动力学过冷度则用下式表达：

$$\Delta T_k(\text{扩散生长}) = v/C_3 \tag{12-7}$$

式中 $C_3$ 也是常数。参照图 12-21 可以区分这些生长方式。两种生长方式（即螺型位错

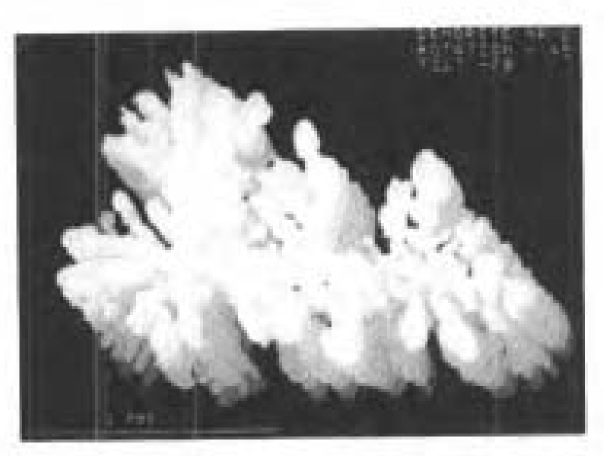


图 12-20 在空间生长的一种铝的枝晶的二维图像：初始枝晶、二次枝晶和三次枝晶清晰可见（Camel 等，1987）

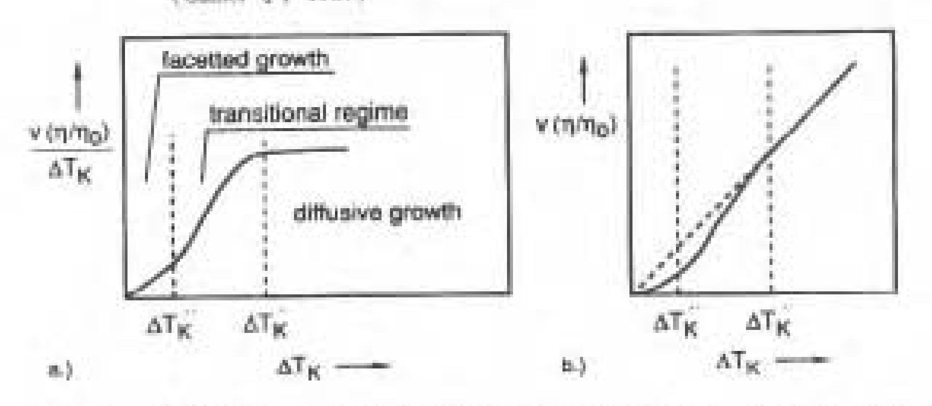



图 12-21 晶体生长的三个区域表现为动力学过冷度的函数，并且根据粘度量纲的生长速率绘出三个区域（Tiller，1971）

形核生长）之间的过渡区可由下式计算：

$$\Delta T_k(\text{过渡区}) = C_4 v^{1/2} \tag{12-8}$$

晶体生长现象可能通过各种晶体缺陷的形成和夹杂物的分布影响 $\Delta T_k$ 项，因而可能使图 12-22 所示的生长区域线移动。

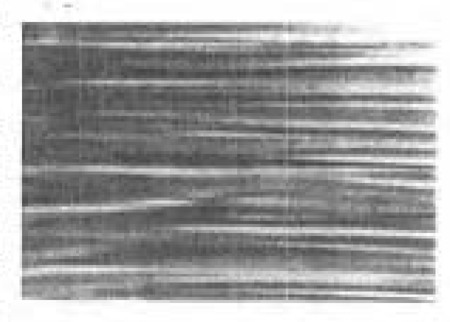
·p.562·

对于用这些方法生长的具有自由熔体表面的无条纹晶体来说，马兰格尼对流（Marangoni convection）是必须避免的。马兰格尼对流是由沿某一自由表面（液-气或液-液表面）的温度梯度和表面张力梯度引起的；由这些梯度将引起温度表面张力流。因为马兰格尼对流不是由浮力引起的，所以从 1g 到 μg 的环境变化对其将不产生任何影响。然而在区熔晶体生长过程中，马兰格尼对流是最重的因素（Walter，1984）。在空间实验室（FSLP，D1）和几次火箭（TEXUS）发射期间曾研究了马兰格尼对流过程中的组元偏聚和晶体生长。在大部分试验中都使用了含磷的硅。所有这些试验得到的共同的结果是 μg 环境下，除了马兰格尼对流外，夹杂物条纹基本消失，见图 12-22（a，b）。要避免马兰格尼对流引起的条纹，可以使用 $SiO_2$ 薄涂层。因为该涂层能消除自由表面，所以也能消除马兰格尼对流，见图 12-22（c）。

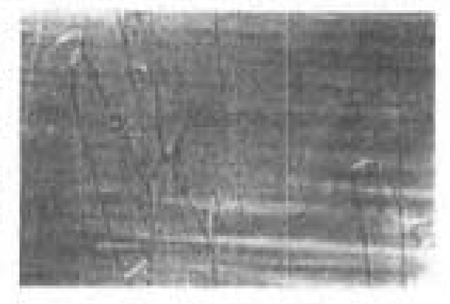
12.4.2.2 步骤、方法和装置

目前，溶液中晶体生长大多采用区域熔化和布里奇曼技术。此外，正在发展中的各种各样的无容器加工技术对无壁模晶体生长来说是一个很有希望和吸引力的新的、有潜力的领域。

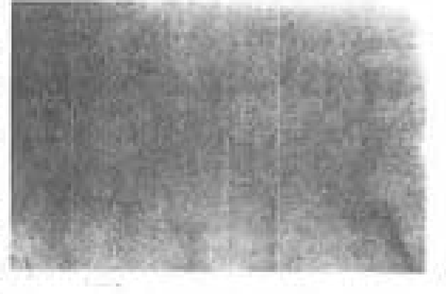
用于空间的所有的新加热设备其固有特性就是有限地利用能量。因此，镜面加热方法作为加热设计原则是特别合适的，它能满足各种单晶生长器的要求。将卤素灯的辐射集中于试样上，利用此技术所得到的加工温度足以满足区熔方法和移动加热方法的生长试验。双椭球面反射炉以及后来的单椭球面反射炉是探空火箭（由遥控命令监测）、空间实验室和自动操作可回收运载火箭（如 EURECA）上一系列加热炉的基础。作为 ERURECA 的主要有效负载部件——自动化反射炉和 D2 上最新研制的 ELLI 均示于图 12-23 和 12-24。有关这类辐射加热系统的开拓工作大多是德国和瑞典进行的。



(a)



(b)



(c)

图 12-22 含磷硅晶体的显微照片：(a) 在正常重力条件下生长的具有自由熔体表面的晶体；(b) 在微重力条件下生长的具有自由熔体表面的晶体；(c) 在正常重力条件下生长的表面涂覆 $SiO_2$ 的晶体（Croll 等，1990）

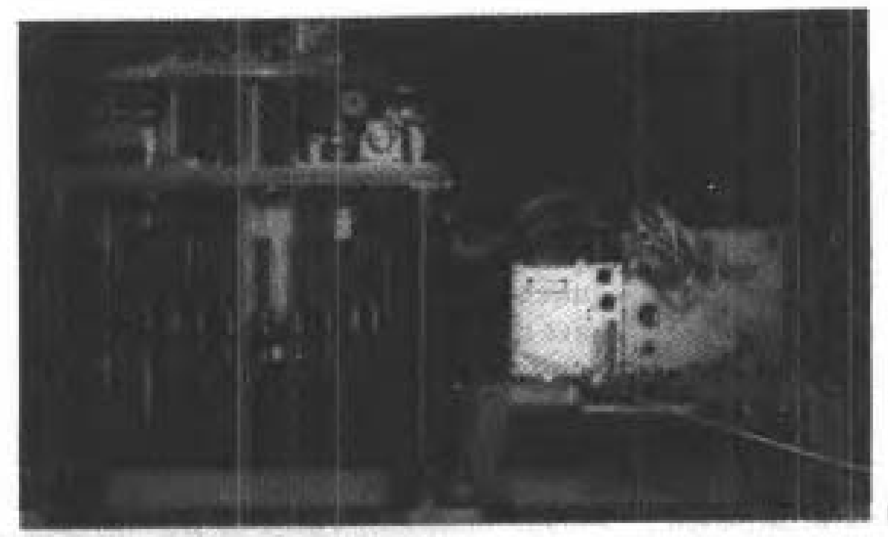
·p.563·

已制造的布里奇曼梯度加热装置在全世界范围内成功地应用于有人操纵和无人操纵的空间飞行器（见 Steinborn 的综述，1986）。这些梯度炉主要用于定向凝固或布里奇曼结晶。

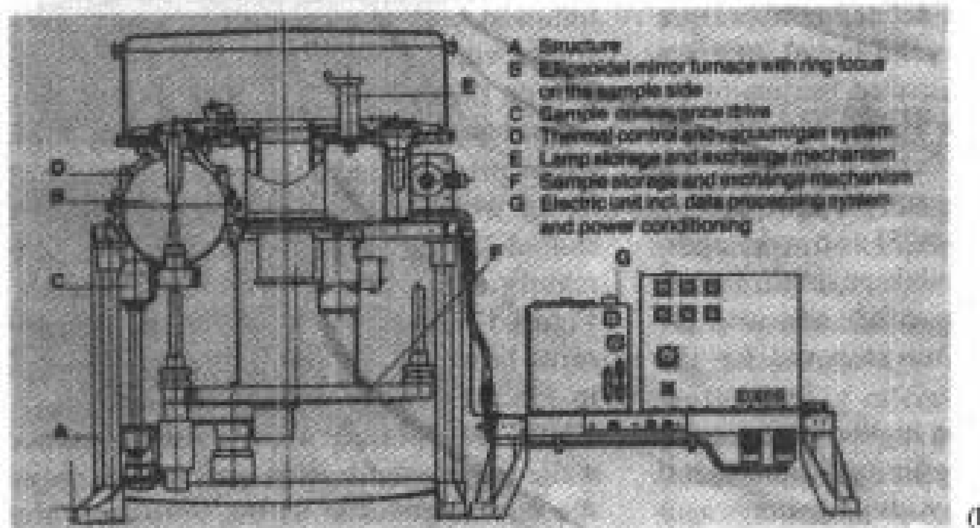
利用独立控制时加热装置在固-液界面前沿维持——确定的温度梯度，或相对于试样移动加热炉装置就能获得各种各样的生长速率。法国的梯度加热装置（GHF）(图 12-25) 已将上述两种方法付诸实施，1983 年和空间实验室计划 D1（1985）实施期间在第一个空间实验室仪表舱 FSLP 内曾应用了这两种方法。目前正准备将这些方法应用于空间实验室计划 D2。

谈到接入一液态金属冷却装置所产生的更大的温度梯度，还应该提到高级梯度加热装置（AGHF）（见图 12-26）。该装置的基本设计原理是用两个单独控制的加热器去加热一个普通的散热器，该散热器与已冷却的散热区及旁边的同样大小的绝热区不接触。该装置将在未来的空间计划中被采用。

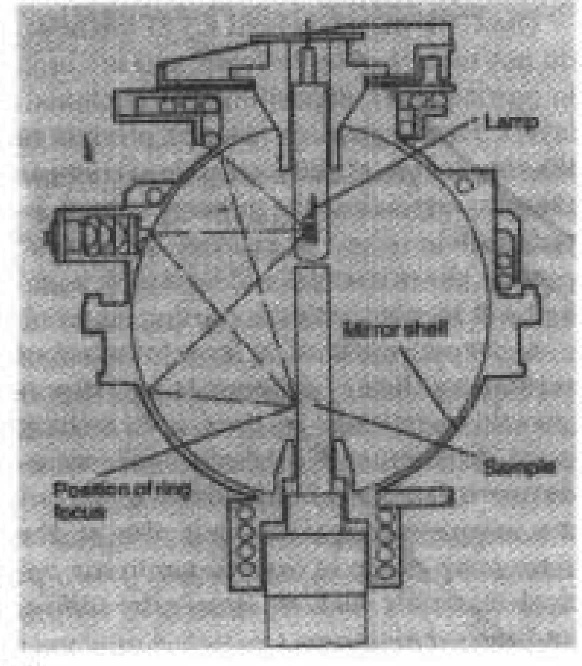
微重力下的气相晶体生长也很可能有益于地面技术的发展，特别是对于那些熔化前分解的材料。对于那些不含适宜溶剂的材料，气相生长也是获得结晶体的唯一合适的方法。在地面上，大块晶体（大到 10μm）的形成需要大的反应室，这本身就增加了对流的不稳定性，并导致了不希望有的缺陷密度和晶体的不均匀性。



(a)



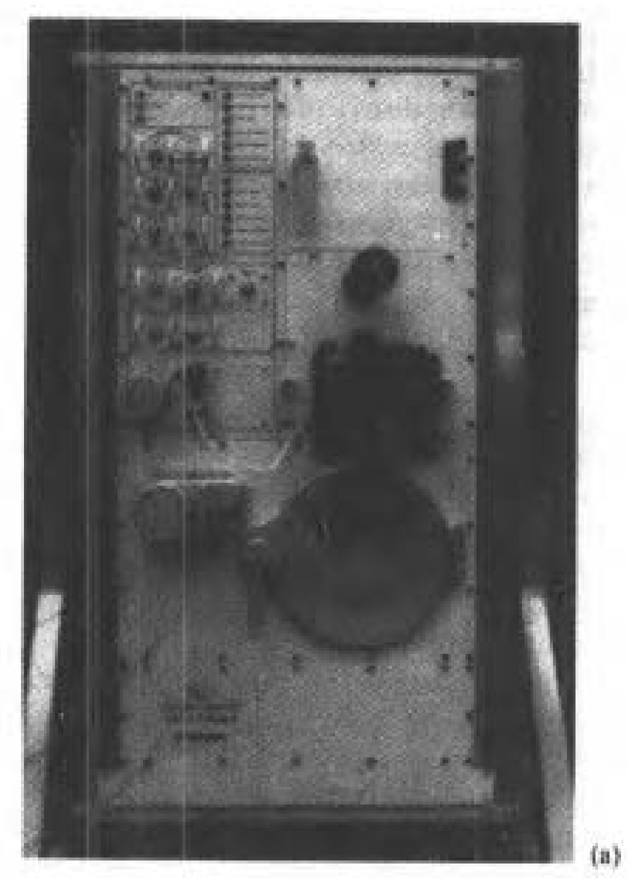

(b)



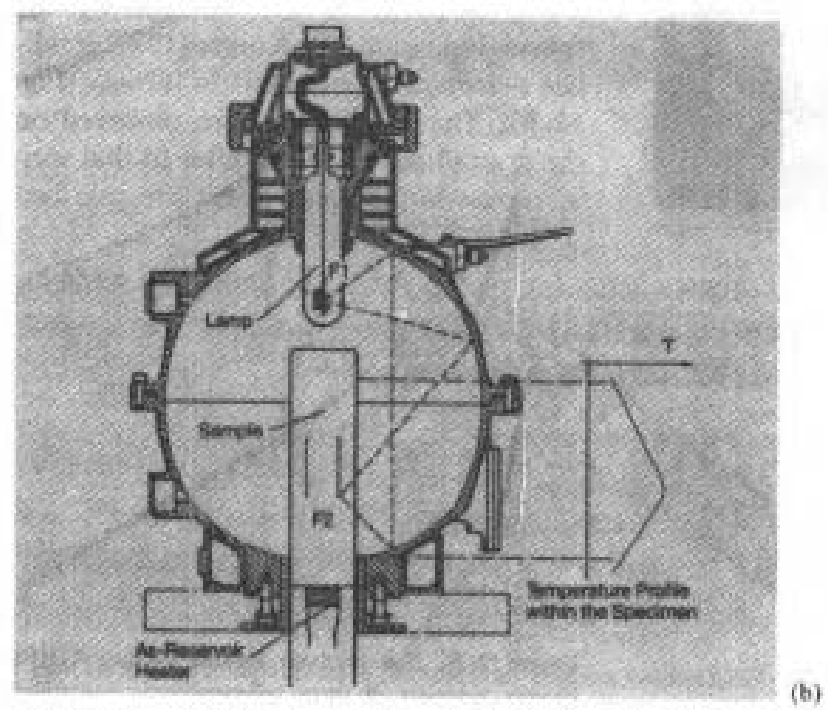

(c)

图 12-23　自动化反射炉（AMF），ESA，是第一个用于长期服役的自由飞行运载火箭的炉子，全部自动化操纵并装备有试样和灯管的自动换位装置。装有模拟试样的整体构造图示于（a）中。剖面图（b，c）展示了该设备的主要部件。AMF 为利用灯管发出的脉冲确定内界面提供了机会。在 6 个月的空间飞行期间能够进行约 20 次晶体生长实验（经 Dornier Deutsche 航空航天局同意）

·p.565·



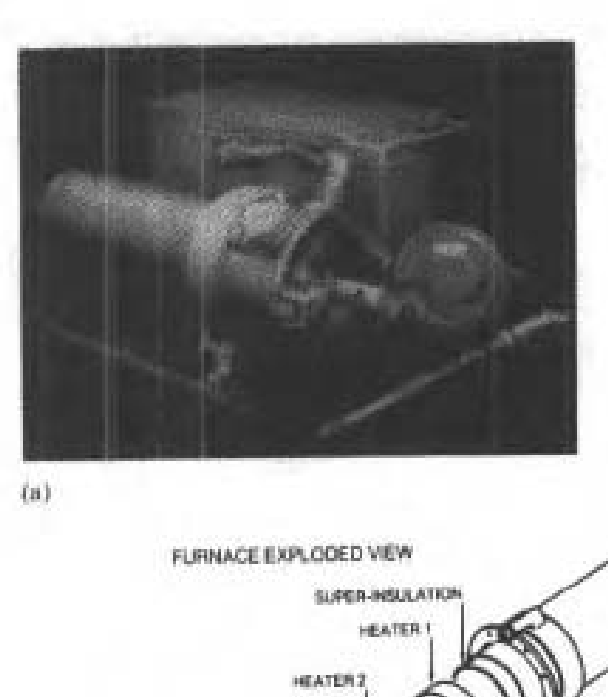
(a)



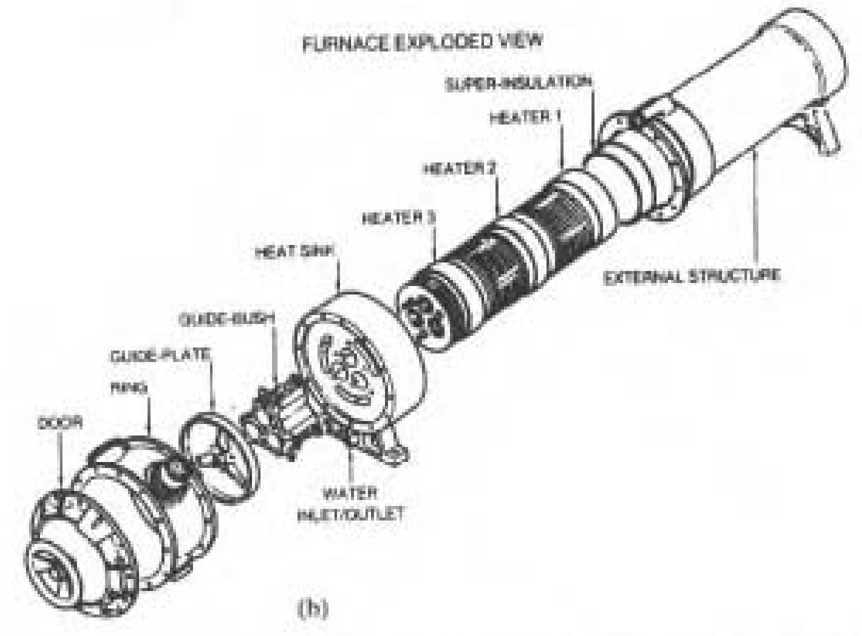

(b)

图 12-24　德国的抛物面——椭球面反射炉是 SL-D1 搭载的一种新型式的单椭球面反射炉。这里所展示的镜面反射几何条件已被确定为区域熔化的最佳条件，特别是 GaAs 生长的最佳条件。椭球面和抛物面截体为试样提供了旋转的和轴向的对称的热辐射。两台摄像机可以在飞行中控制实验，并遥控工艺规程（经 Dornier Deutsche 航空航天局同意）

·p.566·



(a)



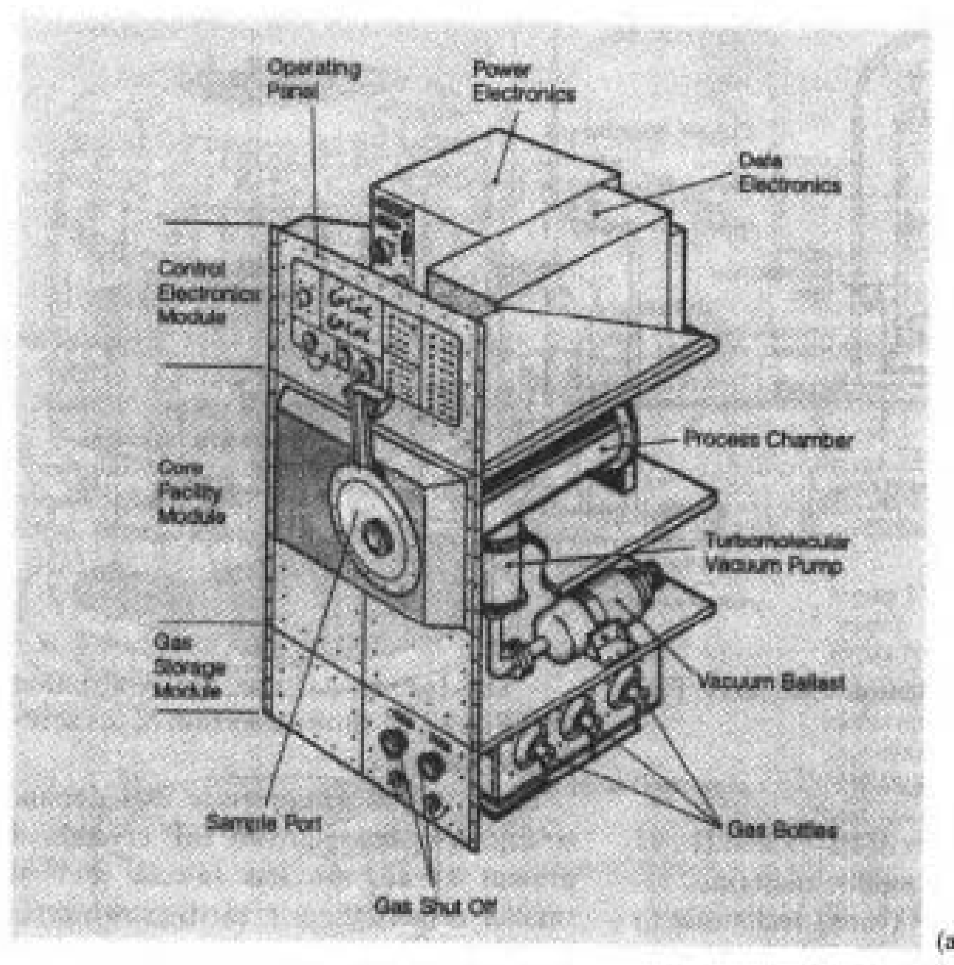

(b)

图 12-25 法国的梯度加热装置（GHF）由三个独立控制的加热器组成，在固-液界面维持一个确定的温度梯度就可以进行定向凝固。这三种加热装置用在 GHF 上，就可以同时加工三个试样（ESA，1989）

在四种主要气相技术中，PVD（物理气相沉积）和 CVD（化学气相沉积）要求开式系统，所以，为了安全起见，在空间已不再继续使用了。相反，PVT（物理气相传输）和 CVT（化学气相传输）似乎较适合于 μg 环境的要求。PVT 过程首先是原材料的升华，随后是气相传输，最后原材料在接收材料上形核。这种方法要求材料必须具有足够高的蒸气压力和一定的温度梯度，气-固平衡可沿着这一温度梯度移动。PVT（和 PVD）过程主要用于培育大块晶体。图 12-27 示出了 1985 年在空间实验室计划 SL-3 中使用的一种装置的示意图。环绕容器壁放置的原材料 $HgI_2$ 的结晶过程是在生长容器下部已冷却的底座上开始的。

·p.567·

CVT 方法（和 CVD 方法）不要求固体易挥发，它们专门用来沉积薄（外延）层。



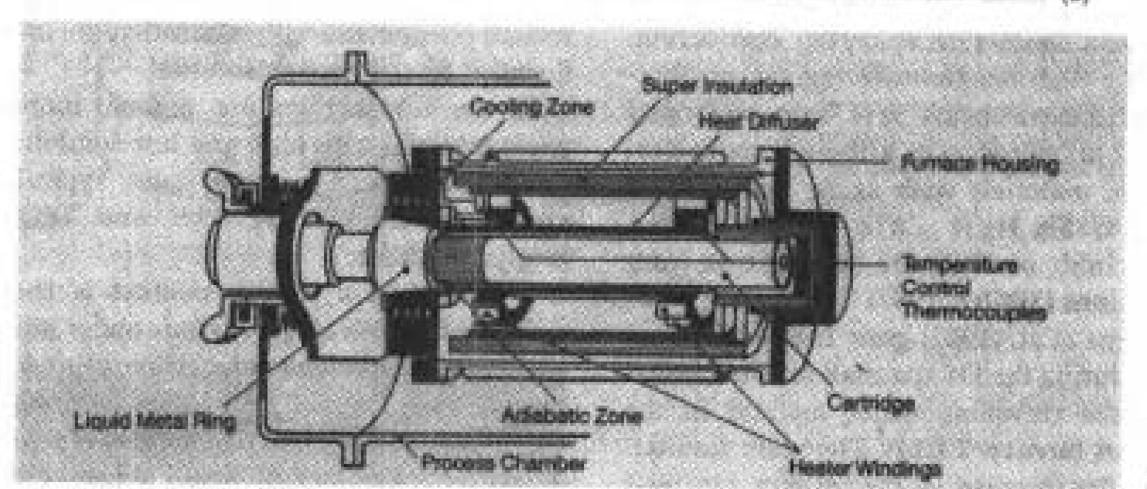




图 12-26　ESA 高级梯度加热装置（AGHF）的构造图展示了（a）炉子的外形和（b）示意图，该炉子计划用于半导体晶体生长（大直径试样，最大的热稳定性和脉冲辉纹）（经 Dornier Deutsche 航空航天局同意）

这里，原晶体的一种气体反应产物和在生长晶体界面处分解的一种活性载气控制着这个过程。在循环过程中将再次释放载气，而载气将再次与原始材料起反应。

用气相生长技术生产的大量物质都具有低熔点的特性。因此，这些生长工艺不仅可以用于制造适当的无机物，而且可以制造有机非线性光学材料，如尿素、硝基苯胺和它们的衍生物。

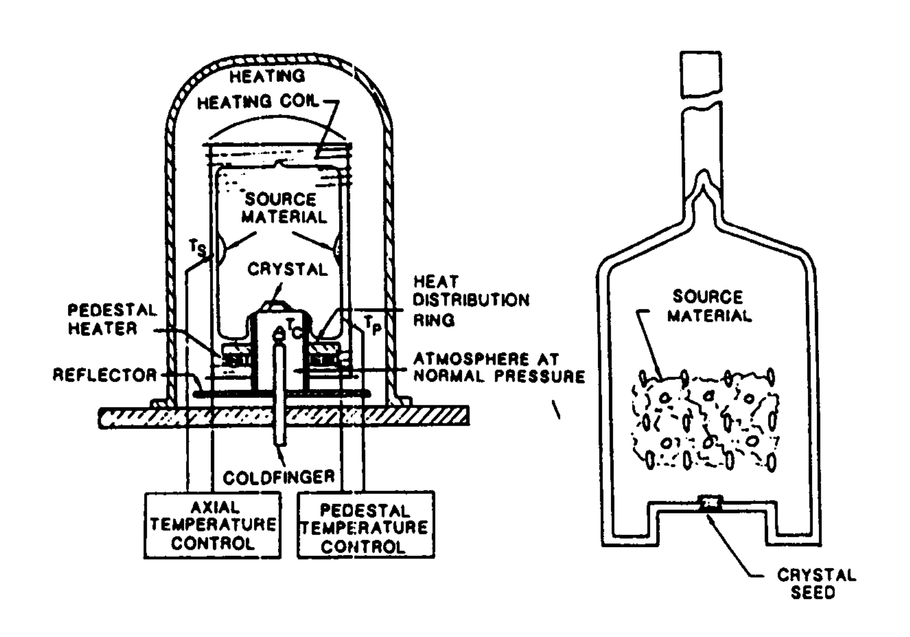



图 12-27 Van den Berg 等人在 SL-3 计划中使用的 α-$HgI_2$ 气相生长装置（1986）：(a) 整体图；(b) 壁上粘有原材料的容器图

在微重力条件下可能易于结晶的生物材料，即蛋白质，DNA，DNA 蛋白质合成物以及细胞器正得到科学家们和工业界日益增长的关注。在一个低重力的环境中，期望得到以下改进：即可用于晶体学结构分析的更大更好的晶体。最有利于蛋白质和高分子物质结晶的技术是气相生长、渗透分析法和自由界面扩散。早期由 Littke 和 John（1986）在探空火箭（TEXUS）和空间实验室（SL-1）飞行器上获得的有价值的结果促进了 EURECA 蛋白质结晶装置（PCF）的发展。图 12-28 示出了 PCF 装置。选定的自由界面法允许在蛋白质、缓冲剂和盐溶液之间形成自由界面，该方法使盐分子通过缓冲剂扩散到蛋白质溶液中，从而引发了结晶过程。

12.4.2.3 晶体生长研究现状

**熔液中的晶体生长**

在地球上，熔液中的晶体生长受到重力的强烈影响，而重力会引起熔液中浮力驱动的对流和静压力。

在 μg 条件下所进行的单晶体生长的研究，已采用 ZnSb，Si 和 Ge 作为试验材料。空间试验表明，位错密度降低近两个数量级，而且在无对流的扩散控制过程中夹杂物呈流线分布。在布里奇曼（Bridgman）几何条件下，在从封闭熔液生长出的晶体内部，不包括马兰格尼（Marangoni）对流和循环，而且夹杂物流线全部消失。

Walter（1983）第一个在探空火箭上进行了熔体生长试验。在持续 6min 的微重力环境下，对一种掺入 Ga 晶核的 Ge 熔液进行了定向凝固。图 12-29 中的腐蚀试样清晰地显示出 μg 和数 g 相之间的过渡区。

·p.568

总的来说，区熔法的熔体生长的确有助于阐明半导体中溶质偏聚和无容器加工的表面张力驱动马格兰尼对流的重要性，在空间实验室计划 D1 实施期间，Kölker（1987）在

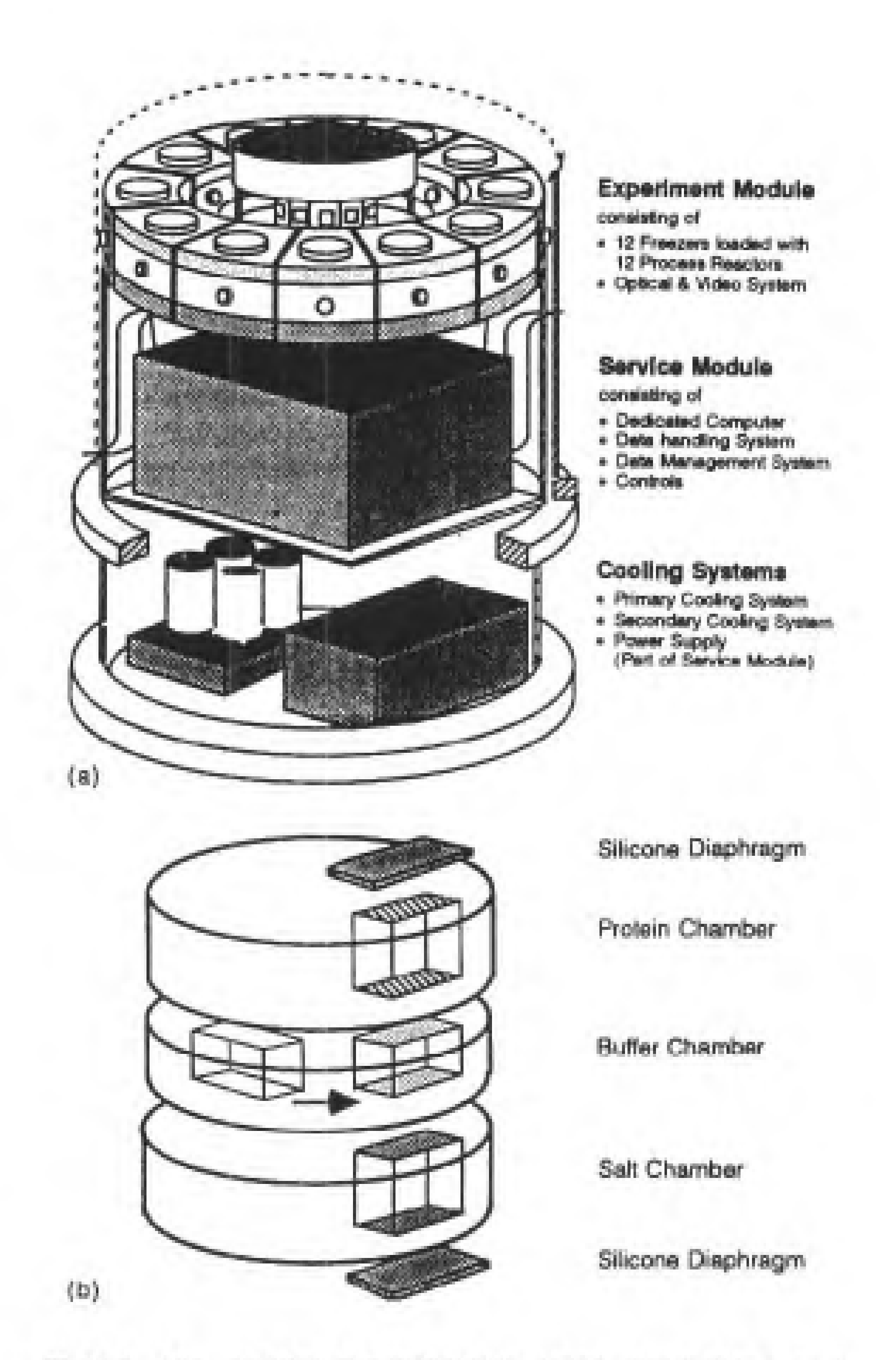



图 12-28 ESA，EURECA 蛋白质结晶装置（PCF）可以分别加工 12 个试样，这些试样都安置在一个专用的加工室内。该过程反应器被设计成冷却器的可移动且可更换的镶嵌件。(a) 视频系统可以监控生长过程；(b) 过程反应器是由三个共轴石英玻璃片组成，每一片都为蛋白质、缓冲剂和盐溶液提供了腔室。转动中间一片，以便使蛋白质和盐溶液腔室相互接触，从而发生反应（Schoen 和 Seifert，1987）

反射炉中凝固了一滴 Si（图 12-30）。在结晶滴上观察到的辉纹图案类似于在地面试样上所见到的图案。这些辉纹被认为是由于马兰格尼对流所引起的［又见图 12-22（b）］。

**从溶液中生长晶体**

·p.569·

对于 III－V 和 II－VI 化合物半导体以及有机材料来说，溶液晶体生长是获得单晶

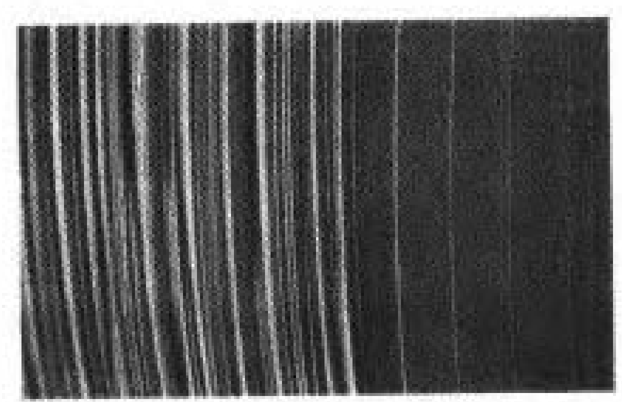


图 12-29　由探空火箭（TEXUS 计划）的坩埚内凝固获得的加 Ga 的 Ge 晶体的纵向截面。右侧，在 μg 条件下生长的无辉纹材料（均匀的辉纹间距是时间标记）；左侧，在加速条件下停止相旋转时局部生长的辉纹材料（Walter，1983）

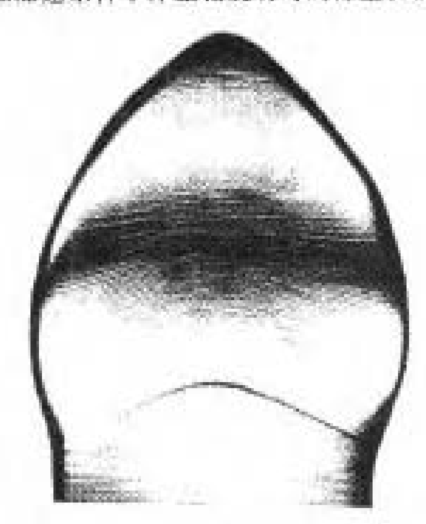


图 12-30　μg 条件下加工的 Si 晶体的辉纹花样是无容器熔体中与时间有关的马兰格尼对流的结果；顶部显示的是用区熔法在地面培育的 Si 棒；下部显示的是在 D1 计划期间凝固的带有类似的辉纹花样的 Si 滴（Kölker，1987）

体的有效方法。而且，微重力环境确实能够消除重力驱动的对流。尽管许多电子材料，如 Si，GaAs，GaP，SiC，GaSb，HgTe，ZnTe，CdTe，$CuGaS_2$，InP，InSb 或 PbTe 都是从溶液中生长出来的，但是迄今在微重力环境下尚未进行过高温区的熔融生长试验（Walter，1987）。

在 D1 空间实验室计划实施过程中，Benz 等人利用反射炉（ELLI）中的移动加热器法培育了 InP 单晶体。主要结果有

——观测到生长速率加快。空间生长的晶体，其长度比 1g 参照试样约长 5 倍。由于大气的比重小，所以在 1g 条件下，溶液区内物质的传输可能受到浮力效应的阻碍。

——InP 晶体几乎没有辉纹，图 12-31 显示了籽晶晶体界面的剖面图。

上述结果表明，空间生长的 InP 晶体中的辉纹，如果完全显示出来的话，要比地面生长晶体的辉纹密度低。因此，空间溶液中的晶体生长为将动力学相关现象与生长溶液所产生的影响相比较提供了可能性。

在空间环境下，具有高溶解度和低溶解度的无机材料也能在低温区生长，典型的例子就是 $CaCo_3$，PbS 和 TGS（硫酸三甘肽）。

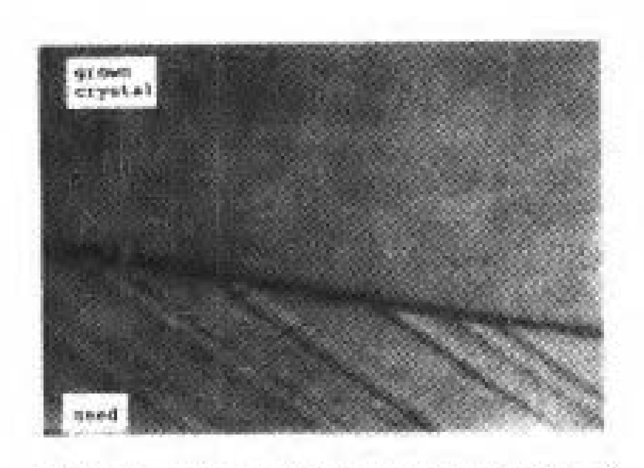



图 12-31　空间生长的 InP 晶体的腐蚀横截面，籽晶和生长的晶体均显示出来（Benz 等，1987）

本文中的一个特例是微重力环境下蛋白质单晶体的生长。在 FSLP 计划期间，Littke 和 John（1986）结晶出溶菌酶和 B-galactosidase。所制得的单晶体远大于地面对比试验中培育的那些晶体，其极限体积比地面生长的晶体 β-galactosidase 大 27 倍，比溶菌酶大 1000 倍。晶体尺寸的增大使得许多晶体学数据的测定，如单位晶胞、对称性、空间群、非对称单胞的数量、近似的分子尺寸等等，首次达到了前所未有的精确度。这种蛋白质结晶装置将在 D2 和 IML1 上使用。同时，根据该装置的试验原理，已研制出先进的自动化 PCF，应用于更多的计划中，例如 EURECA（见图 12-28）。从实用观点出发，蛋白质晶体生长的潜力被认为是极有价值的，尤其是在学术上和合理性方面。

·p.570·

**从气相中生长晶体**

电子材料大块单晶体的气相生长是一种很有潜力却尚未充分利用的方法。其最显著的优点如下：

——许多重要的电子材料用其它方法不能制造，因为它们在熔化之前会分解或者与坩埚或溶液发生反应。

——气相生长的晶体比用其它（高温）方法生长的晶体，具有低得多的缺陷密度。这对于高精度薄膜涂层基底日益增加的产量来说，已变得特别重要。

——与地面生长的晶体相比，许多结构的改变导致空穴和电子移动性增大，空穴的寿命延长，导电均匀性增加。

迄今，在地面上仅制备出 α-$HgI_2$ 大块晶体（达到 10cm）。van den Berg 等已报道了在 SL-3 上空间生长的 α-$HgI_2$ 的详细情况（1986），报道了过去从未观测到的高生长速率。

### 12.4.3　固-液界面与粒状物的交互作用，包括液态不互溶合金及弥散物的湮没

#### 12.4.3.1　理论基础

固-液界面与气态、液态或固态弥散粒子的交互作用对于整个凝固过程是十分重要的，特别是对于金属基陶瓷弥散相复合材料尤为重要。本文与 μg 条件相关的一个重要问题是结晶前沿是否将会吞没粒子，其临界参数有哪些。在该领域进行了许多重要试验。

·p.571·

Uhlmann 等（1964）在其中的一项试验中，引入了临界生长速率 $v_c$，$v_c$ 为确定吞没提供了可量化的参数，从而描述了相应的机制。为了说明吞没问题，在图 12-32 中画出

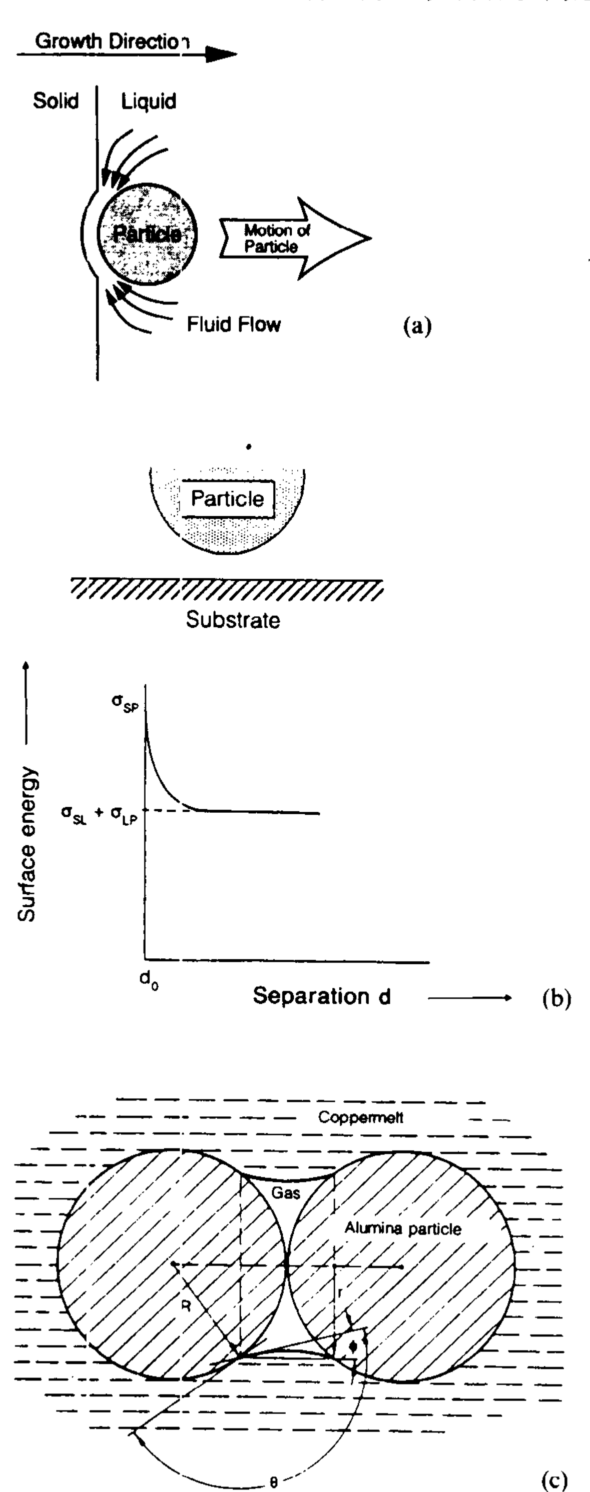



图 12-32 通过施加一个微重力环境排除了浮力和沉淀，固-液界面处粒子的行为（a）可用表面能、流动力和散热条件来确定。表面能曲线是距离（b）而且还是熔液、粒子及可能的气体相之间润湿行为（c）的函数

物理原理示意图。Pötschke 和 Rogge（1989）提出了下列简单 $v_c$ 计算公式：

$$v_c = C\Delta\sigma_0 / \eta R_0 \mu^n \tag{12-9}$$

其中，$C$ 是一常数，$\Delta\sigma_0 = \sigma_{p,s} - (\sigma_{p,l} + \sigma_{s,l})$，$\sigma$ 是粒子 $p$、液体 $l$ 和固体 $s$ 之间的界面能差值；$\eta$ 是动态熔体粘度，$R_0$ 是粒子半径：$\mu = \lambda_p/\lambda_l$ 是粒子与液体热传导系数之比；$n$ 是一个指数。速率高于 $v_c$ 将会吞没生长前沿，速率低于 $v_c$ 将会把粒子推离生长界面。

12.4.3.2 步骤、方法和装置

研究化合物和非互溶合金弥散湮没的试验方法主要面对两方面问题。一方面涉及到不希望存在的熔体中弥散粒子的聚合机制，同时要求等温操作模式，温度梯度应该包括粒子运动，因而导致聚合的危险增大；另一方面涉及到粒子与前进着的凝固前沿的交互作用，而且要求确定的梯度操作模式。

·p.572·

等温加热炉（IHF）（图 12-33）是适用于等温和梯度状态的一种加热装置，至今已在空间使用过两次，而且在空间实验室计划 D2 实施期间第三次使用了重新制造的这种装置。两腔室炉子可同时进行加热和冷却循环处理。另一种等温加热装置是 1991 年日本空间实验室计划 SL-1 中使用的连续加热炉（CHF）（图 12-34）。

另一个主要与梯度方式有关的试验装置是涡轮叶片加热装置（HFT），见图 12-35。此装置有双重作用，既可加工改质材料，也可加工几何形状复杂的零件。因此，氧化物弥散相强化的单晶体可以加工成表面包覆薄层且呈涡轮叶片形状（复杂零件）的试样。取代了传统的厚壳模（“蒙皮方法”）的薄层被用来稳定微重力环境下试样的形状。否则，熔融金属将会呈现理想的球状。

12.4.3.3 研究现状

**粒子与凝固前沿的交互作用**

最初，在一次火箭试验（SPAR）中，研究了位于前进中的无重力诱发沉淀的凝固前沿处的粒子行为，在该试验中采用了充满玻璃萘球、玻璃弥散体和氧化锌粒子的透明圆柱管。这些粒子受到凝固前沿的排斥，因而可观察到大量聚积的现象。Sprenger 还利用 Ni 基合金中极小的（0.1$\mu$m）$Y_2O_3$ 粒子显示了弥散体的移动（1987）。

·p.573·

为了检验粒子与前进着的凝固前沿交互作用理论，Pötschke 和 Rogge（1989）研究了含氧化铝弥散相（直径 < 20$\mu$m）的铜基试样。在几次 TEXUS 飞行期间以及 D1 空间实验室计划实施期间，他们熔化了这些试样并进行了定向凝固。以 $v$ < 1mm/min 的生长速率生长着的铜晶体使氧化铝粒子发生了位移，这与前述理论完全一致（见图 12-36）。

**复合材料**

在移动着的凝固前沿处粒子的湮没对制造复合材料颇有技术价值。在复合材料中，陶瓷或金属粒子与金属基体相结合形成宏观均匀的显微组织。在地面上，沉淀和聚集效应妨碍了弥散粒子的均匀分布。

在 D1 计划实施期间，还在 IHF 内加工了其它一些铜基复合材料。其主要结果是，搭载试样中的粒子分布更加均匀，不管是粗粒子还是细粒子都是如此。图 12-37 所示的

一典型试样（Froyen 和 Deruyttere，1986）展示了分别在地面和空间加工之后的铜基体中直径为 0.1—0.5μm 的 $Al_2O_3$ 粒子的分布。

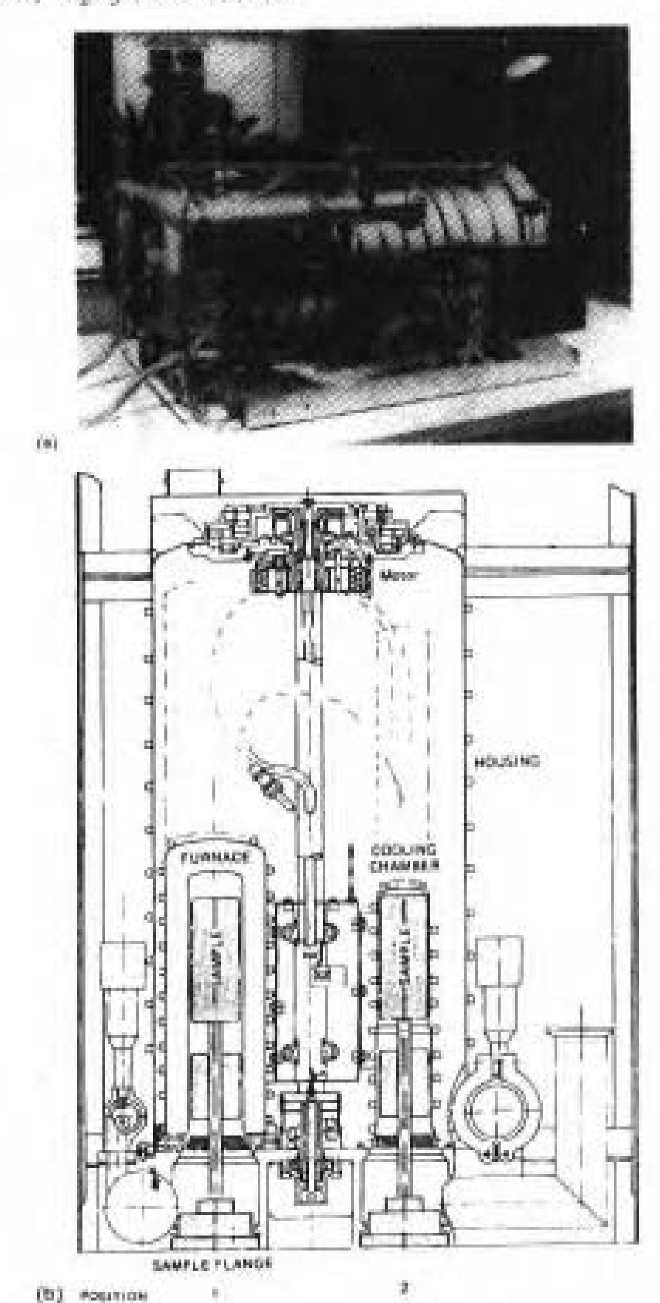



图 12-33 德国的改型 IHF 外形图。IHF 具有带保温外壳的加热器。(a) 在加热器内，试样可以在多种条件下进行加工。使用一个固定在试样夹具上的散热器除可以进行等温处理外，还能进行定向熔化和定向凝固。把试样从加热室移到冷却室即可实现快速冷却 (b)。此项操作是通过炉子和冷却室的转动与移动完成的，大大增加了给定时间内所能加工的试样数量，同时试样保持静止以避免重力的干扰（ESA，1989）

·p.574·

在 OSIRIS 计划（Amende，1991）中可以找到一个制造复合材料的例子，该材料具有高耐热抗力和高机械强度。在 D2 计划实施期间，将要凝固氧化物弥散相强化的 Ni 基超合金单晶涡轮叶片，企图把微重力相关的基础科研工作与技术措施（表层方法）和新

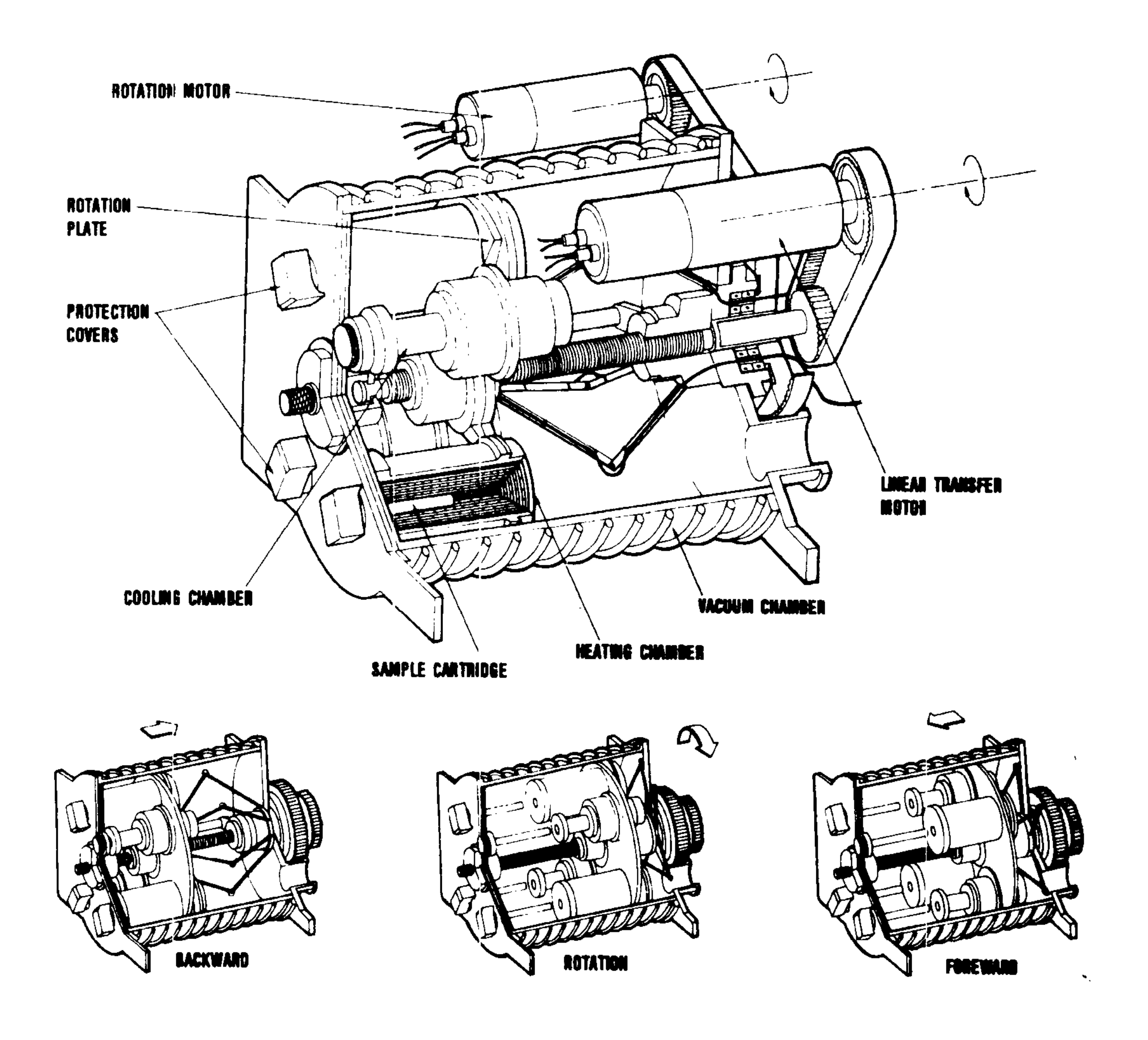



图 12-34 日本的连续加热装置（CHF）由两个真空加热室和两个 He 气冷却室组成，可根据给定程序的温度曲线同时加工 4 个试样，因此，在加热两个试样的同时可以冷却另外两个试样（NASDA，1986）

型炉子设备（比较图 12-25）结合起来。

·p.575·

**液态非互溶合金**

众多的因素控制着液态非互溶合金凝固过程中显微组织的形成（Langbein，1980）。例如，Ahlborn 和 Löhberg（1986）利用 Zn-Pb 和 Zn-Bi 合金进行了空间试验（在 FSLP 和 D1 试验中）。他们观察到富 Zn 熔液凝聚在坩埚较热的一侧。Frederikson 也曾报道过 Zn-Bi 合金中类似的现象（1984）。含 Pb 或 In 的 Al 合金的空间凝固过程（Walter，1984）并未显示出人们所期望的那种无重力条件下弥散相的统计分布。马兰格尼对流引起的熔滴传输可以解释凝聚趋势。在存在温度梯度并且两种非互溶液体之间的界面能也形成梯度的情况下，马兰格尼对流加剧。因此，熔滴迁移到高温区。

·p.576·

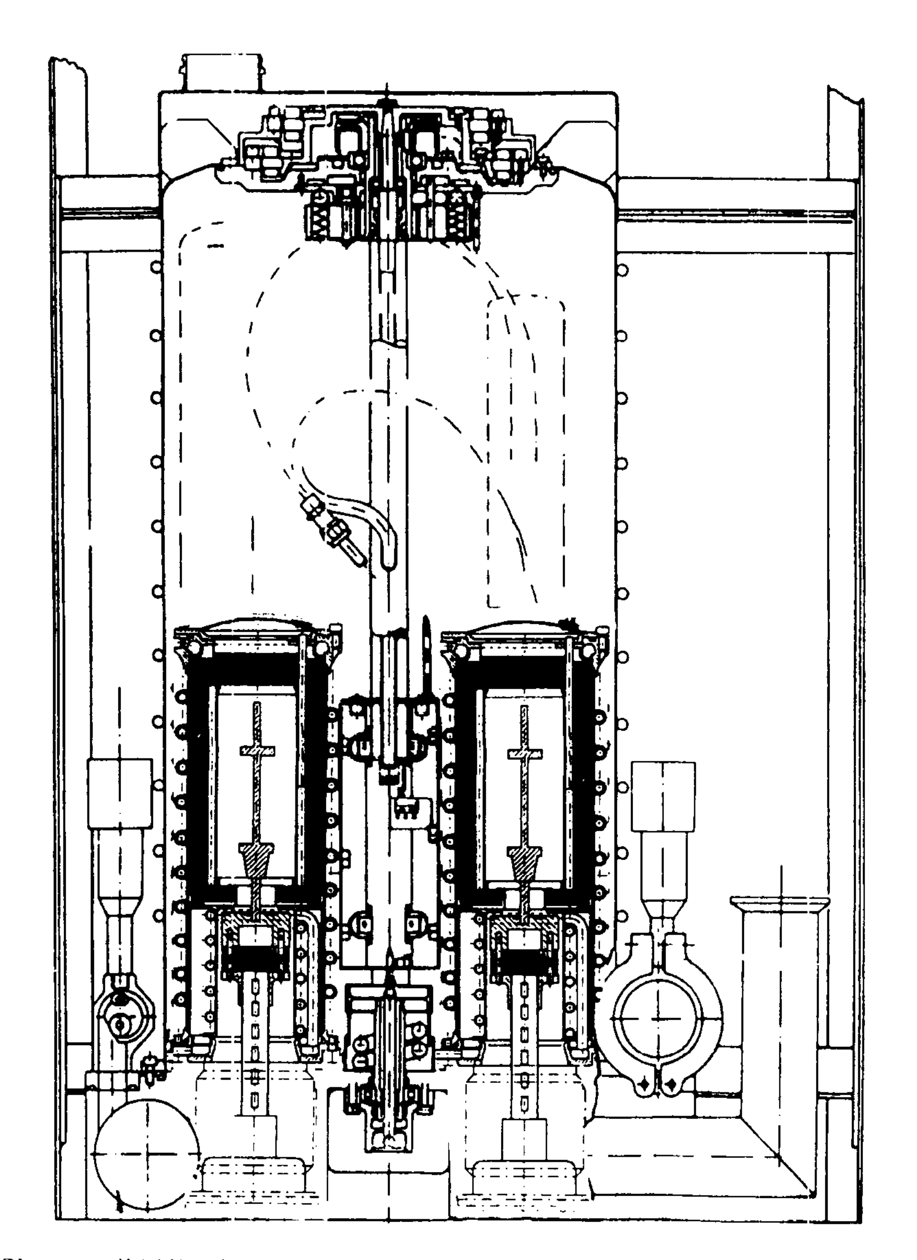


图 12-35　德国的涡轮叶片加热装置（HFT）配备有加热区和冷却区两个加工室。当作为备用的一个炉子出故障的时候，另一个加工室可以进行工作（经 FRG, Bremen, ERNO 的同意）

## 12.4.4　共晶体　原位复合材料

### 12.4.4.1　理论基础

在某些情况下，共晶凝固受到重力诱发传输过程的影响，片间距 $\lambda_e$ 和生长速率 $v$ 由下面这个众所周知的关系式相连：

$$\lambda_e^2 v = C[D, m, c_e, \sigma(\alpha, \beta, m)] \tag{12-10}$$

常数 $C$ 由 Jackson 和 Hunt 第一定律推导得出（1966）。它是式中其它各项即熔体扩散系数 $D$（很可能是地面实验中的有效 $D$ 值）、$c_e$ 点处（共晶成分）液相线斜率 $m$ 以及 $\alpha$ 相、$\beta$ 相与熔体 $m$ 之间的界面能 $\sigma$ 的函数。

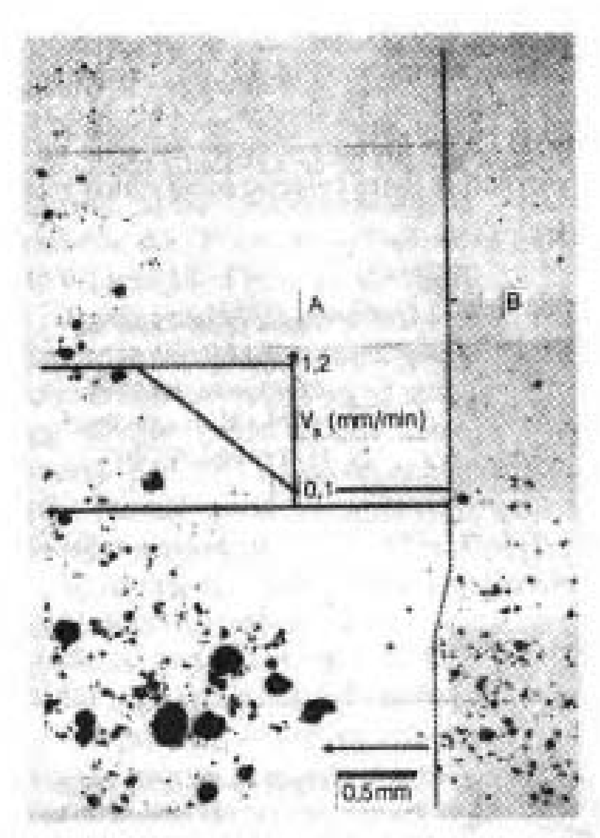



图 12-36 在 D1 空间实验室计划实施期间加工的含 $Al_2O_3$ 粒子的铜试样的纵向剖面。熔化试样的 A 剖面显示重新凝固时被凝固前沿（箭头）排斥的粒子（Pötsche 和 Rogge，1987）

12.4.4.2 步骤、方法和装置

利用早期研制的任何一种炉子，大多优先使用梯度加热装置，已经并且能够有效地研究共晶凝固。

12.4.4.3 研究现状

在 1g 和 μg 条件下采用不同的生长速率定向凝固了几种共晶合金。为了研究对流对凝固形貌的影响，曾将 1g 和 μg 试验条件下的内部纤维间距进行了比较。然而到目前为止，尚未发现可能存在的简单关系。

Favier 和 de Goer 曾利用在火箭飞行器（TEXUS VI）和空间实验室（FSLP）中凝固的试样，检测了一种空间生长的 Al-$Al_3$Ni 共晶体的粗棒间距（1984）（见图 12-38）。

Barbiei 和 Patuelli 在 Al-Cu 共晶试样中也曾观察到同样的现象（1988）（见图 12-39）。Sprenger 凝固出一种 Ni/Al-Mo 共晶合金。他也发现，与地面试验相比，共晶组织更为粗大（这里为共晶胞），即其长度和直径均增加。

Favier 和 de Goer（1984）曾报道了对 $CuAl_2$-Al（TEXUS IV 和 VI，以及空间实验室：FSLP）的研究结果。发现 g 的水平并不影响共晶体内部的片间距。

·p.577·

对 InSb-NiSb 的重复研究（空间实验室：FSLP）表明，在 0.15—0.5mm/min 的生长速率范围内，共晶纤维的平均间距是相当小的（见图 12-40）。随后，这些结果被探空火

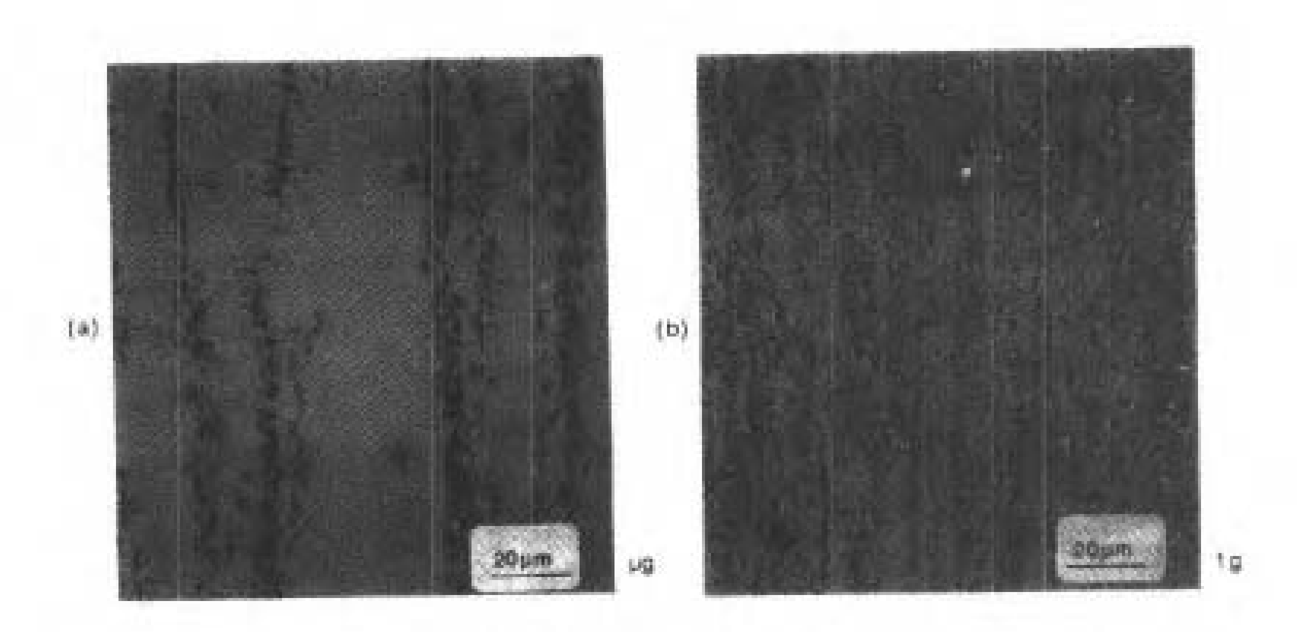



图 12-37 在地面（a）和在空间（b）加工的铜基体中 $Al_2O_3$ 粒子的分布，显示后一种情况下粒子的均匀化效应（Froyen 和 Deruyttere，1986）

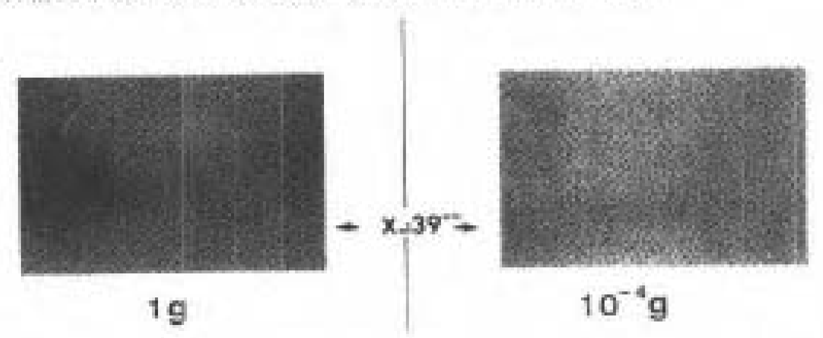



图 12-38 在 1g 和 μg 条件下定向凝固的 $Al_3Ni$-Al 共晶纤维的横截面（Favier 和 de Goer，1984）

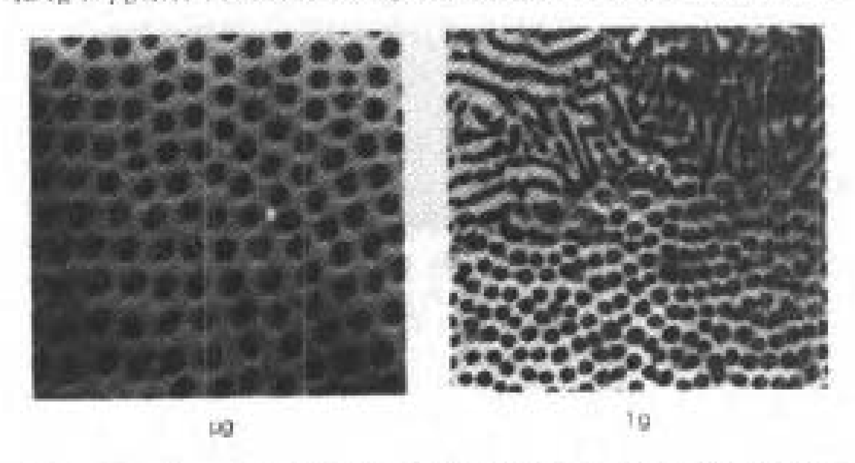



图 12-39 在 μg（a）和 1g（b）条件下熔化且凝固之后 Ag-Cu 试样中棒状共晶组织的 SEM 照片（Barbieri 和 Patuelli，1988）

箭试验（TEXUS X）所证实，在这次试验中采用脉冲标志精确测定了微观凝固速率（这里为 0.9mm/min）。在另一次空间实验室 D1 试验中，再一次证实了上述结果，并且还得到了更多的数据（见 Müller 和 Kyr，1987）。所有的测量数据概括性地示于图 12-40。

在更早期的美国航天器（弹道飞行器 ASTP 和火箭飞行器 SPAP I、VI 和 IX：Pirich

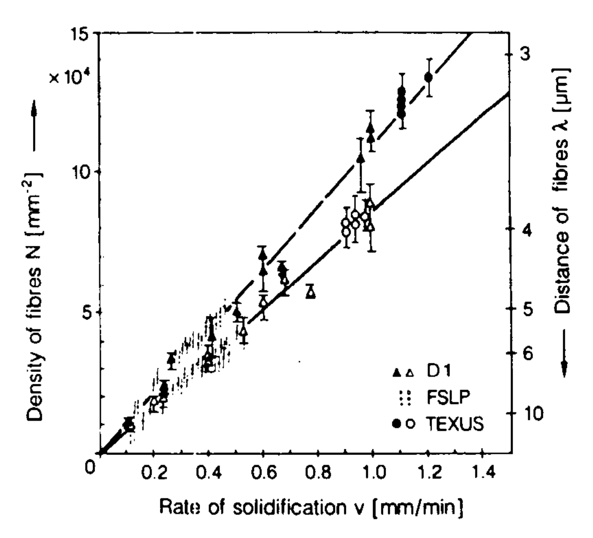



图 12-40 利用底部籽晶技术，由微重力（实心符号）与 1g 参照试验得出的纤维密度 $N$ 与生长速率 $v$ 的关系曲线（Müller 和 Kyr，1987）

等，1980）飞行过程中，在 MnBi-Bi 共晶体中还曾观察到较细小的纤维在空间分离。

Tensi 等人在 Al-Si 共晶系中观察到类似的现象（1989）。在低结晶速率（5mm/min）下，$\mu g$ 试样导致的纤维间距小于 1g 试样；在较高的结晶速率下，显微组织与 g 的大小无关（见图 12-41）。

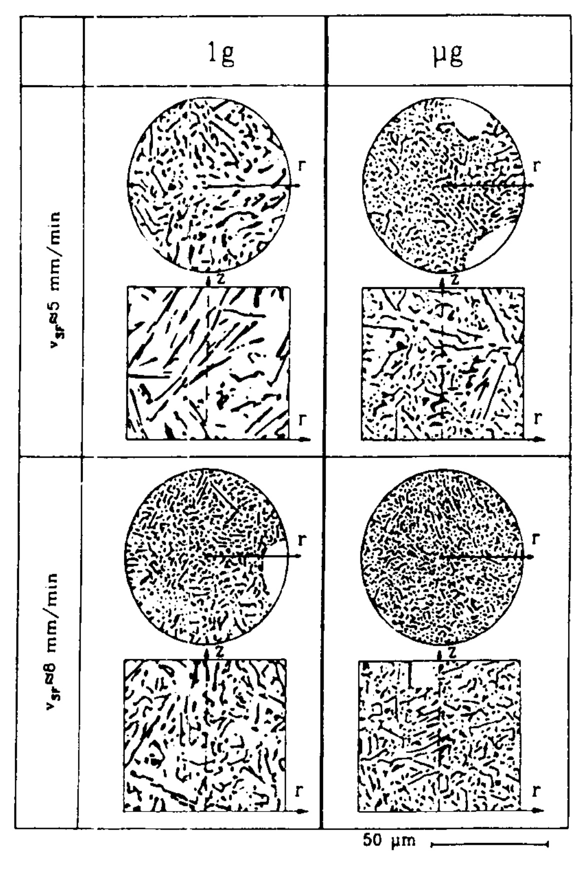



图 12-41 在 $\mu g$ 和 1g 条件下，以固定的温度（$G$ —15K/mm）和不同的生长速率所凝固的 Al-Si 共晶组织的对比，在一次空间实验室 - D1 试验中使用 GFQ 得到了此试验结果（Tensi 等，1989）

总之，三个明显不同的、矛盾的观察结果集中在 $\mu g$ 共晶凝固方面。人们提供的解释如下：

1. 假定在地面条件下，在共晶凝固前沿对流会引起扩散对流波型的扰动。Eisa 等人（1986）修正了 Jackson 和 Hunt（1966）的扩散模型，并研究了热对流和可能存在的热溶胶对流对共晶凝固的影响。他们断定在空间没有对流是无法解释试验结果的。

然而，Favier 和 de Goer（1984）通过稍微偏离共晶点的凝固试验补充了上述假说。该假说认为，扩散集中层厚度的急剧增加导致了相当强烈的对流。

·p.578·

根据他们的理论，纤维结构的合金系其特点在于共晶点两侧液相线斜率的不同；该合金系中的纤维分离将会增加亚共晶成分（例如，Al-$Al_3Ni$ 中富 Al 侧）；另一方面，当浮力驱动的对流消失时，纤维分离将会降低过共晶成分。根据上述模型，将试验测得的 $\mu g$ 和 1g 条件下凝固的 InSb-NiSb 共晶体中的纤维间距与 Kyr 和 Müller（1987）的计算值相比较，两者完全一致。

在片状共晶体中，两相的体积百分数以及液相线斜率大致相等，片间距与对流无关。事实上，正如 Favier 和 de Goer 所报道的，$Al_2Cu$-Al 共晶合金中的片间距不受 g 水平的影响（1984）。

2. 另一个模型假定，$D$ 可以用有效扩散系数 $D_{eff}$（g）取代，$D_{eff}$（g）在 1g 条件下较大，在 $\mu g$ 条件下较小（Sahm，1977）。液体中水平的质量传输是由扩散和对流引起的。对流引起的质量传输还可细分为由重力驱动的对流和液体向固体转变时体积突变产生的对流所引起的质量传输（Sahm 和 Rittich，1983）。这种微观对流的强度取决于两个共晶相体积突变的差值。在空间凝固的 Al-Si、InSb-NiSb 和 MnBi-Bi 共晶体，其片间距 $\lambda_e$ 较小，这可能是因为在 $\mu g$ 条件下没有紊乱的微观对流，而这种对流在地面上被热溶胶驱动的对流所覆盖。

### 12.4.5 熟化现象

#### 12.4.5.1 理论基础

对于液态非互溶体系中凝聚的粗化机制和合金凝固过程中枝晶臂间距的增加来说，熟化是一个重要的现象。

非热力学平衡体系的液态基体中，枝晶臂间距的逐渐增大或弥散粒子的粗化均可以称做熟化过程。Ostwald 熟化通过减小总表面能导致了细小枝晶臂或细小弥散相的消失。Lifshitz，Shyzov（1961）和 Wagner（1961）描述了熟化现象与时间的依赖关系（LSW 理论）。该理论预测出由下式确定的粗化：

$$d^3 - d_0^3 = \alpha \cdot t \tag{12-11}$$

式中 $d$ 和 $d_0$ 是 $t$ 和 $t_0$ 时刻的平均间距，$\alpha$ 是一个系统相关常数。Ostwald 熟化现象是与对流有关的，因此受微重力影响；在微重力条件下，对流在确定粗化动力学方面起着重要的作用。无对流环境，如 $\mu g$ 环境，完全可以证实 LSW 理论。相反，在极强对流条件下，幂指数被移到 $d^{7/3}$（Wang 和 Sahm，1989）。因而，在一个典型的正在凝固着的枝晶凝固前沿处将获得一个处于 $\mu g$ 和强烈对流条件之间的正常的 1g 环境。

12.4.5.2 步骤、方法和装置

用于研究熟化现象的装置种类为等温加热炉和梯度加热炉（见上文：IHF，GFQ）。对透明介质的研究同样是有关连的。在这方面，全息照相实验室也是很有价值的。

12.4.5.3 研究现状

迄今，在熟化现象研究方面仅成功地完成了两个空间试验。在空间实验室计划 D1 实施期间，Tensi 等（1989）曾使用 GFQ 测定了 $\mu g$ 条件下 Al-Si 枝晶的粗化过程。在两种凝固速率下枝晶臂间距与时间关系的对比表明空间试样的粗化较慢（图 12-42）。Tensi 等人曾依据方程（12-11）中 $\alpha$ 与重力的关系解释了上述现象，因为在对流基本上被抑制的微重力情况下 $\alpha$ 值较低。

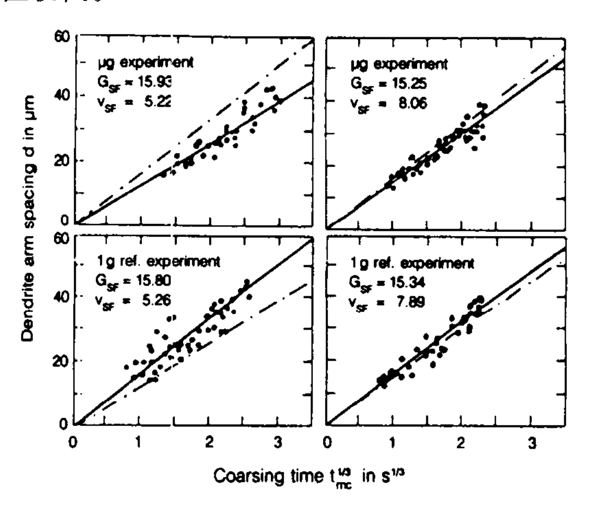



图 12-42 在 $\mu g$ 和 1g 条件下以及不同的生长速率下，枝晶臂粗化的对比（Tensi 等，1989）

在空间实验室 1 计划（FSLP）实施期间，曾使用 IHF 完成了另一个空间试验（见 Kneissl 和 Fischmeister，1984）。他们研究了不同浓度的非互溶 Zn-Pb 合金的粗化过程。图 12-43 显示了两种试样粒子尺寸分布情况。Pb 浓度低于 4wt%合金的试验结果与理论预

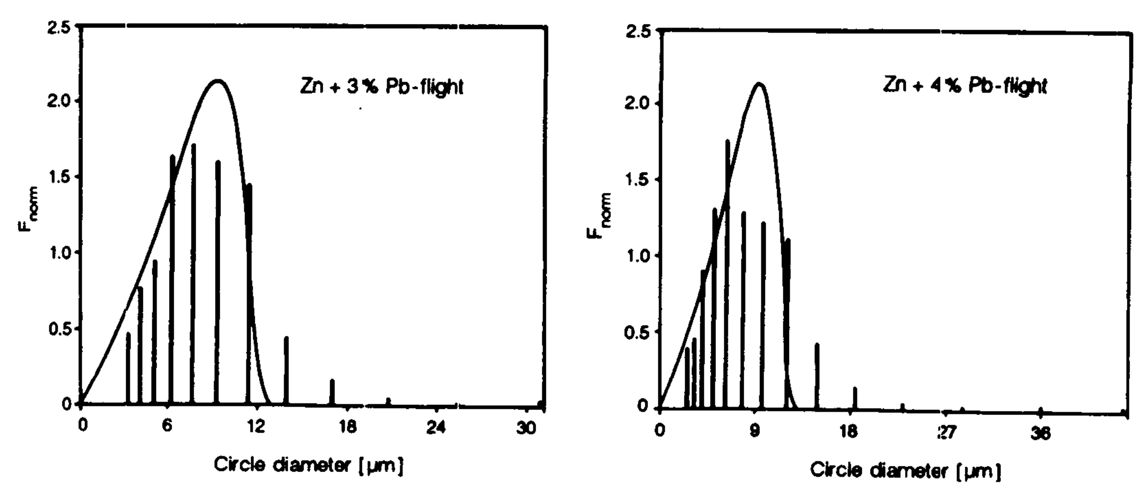



图 12-43 两种搭载 Zn-Pb 合金的归一化粒子直径分布。所画的曲线是纯扩散无对流条件下预测的 LSW 分布曲线（Ratke 等，1987）

测完全吻合。但是，在高 Pb 浓度的合金中，液滴的碰撞以及随后的凝聚导致粒子尺寸大于理论预测值。

·p.580·

## 12.5 致 谢

我们感谢 ACCESS Aachen 空间凝固中心的 J.Laakmann 博士和 G.Zimmermann 博士提供的文献综述和必要的讨论。

## 12.6 太空试验结果的参考书目

*Proceedings of the 5th European Symposium on Materials Science under Microgravity Conditions. Schloβ Elmau, Germany*, 1984. ESTEC Noordwijk: ESA Publication Division.

Sahm, P. R., Jansen. R., Keller, M. H. (Eds.) (1986), *Proceedings of the Norderney Symposium on Scientific Results of the German Spacelab Mission D1, Norderney. Germany*. Köln: DLR.

*Materials Processing in the Reduced Gravity Environment of Space*. Symposia Proceedings, Vol. 87 (1986). Boston: Materials Research Society.

*Proceedings of the 6th European Symposium on Materials Science under Microgravity Conditions, Bordeaux. France*. 1986. ESTEC Noordwijk: ESA Publication Division .

Kaldeich, B. H. (Ed.) (1989), *Proceedings of the 7th European Symposium on Materials and Fluid Sciences in Microgravity. Oxford, England*. ESTEC Noordwijk: ESA Publication Division.

*Final Reports of TEXUS* 1-10 (1990). 11—12 (1988), 13—16 (1989) (all in German language). Bonn: DARA (German Space Agency).

*Summary Review of ESA-Experiments on TEXUS* 13—20 (1989). Paris: ESA.

Feuerbacher, B., Hamacher, H., Naumann, R. J. (Eds.) (1986), *Materials Science in Space. A Contribution to the Scientific Basis of Space Processing*. Berlin: Springer Verlag.

Walter, H. U. (Ed.) (1987), *Fluid Sciences and Materials Science in Space*. Berlin: Springer Verlag.

## 12.7 参考文献

Ahlborn, H., Löhberg, K. (1986), *Naturwissen-schaften* 73, 378.

Amende , W. (1991), in: Research Program of the German Spacelab Mission D2: Keller, M. H., Sahm, P. R. (Eds.). In press.

Barbieri, F., Patuelli, C. (1988), in *Second Int. Symposium on Experimental Methods for Microgravity Materials Science Research*: Schiffman, R. A. (Ed.). Warrendale. Pennsylvania: The Mineral, Metals and Materials Society, p. 87.

Bardenheuer, P., Blechmann, R. (1939), *Mitteilung KWI fur Eisenforschung* 21, 201.

Benz, K. W., Danilewsky, A., Notheisen, B., Nagel, G. (1987), in: *Proceedings of the Norderney Symposium on Scientific Results of the German Spacelab Mission D1, Norderney*, 1986: Sahm, P. R., Jansen. R., Keller, M. H. (Eds.). Köln: WPF, p. 275.

van den Berg, L., Schnepple, W. F., Schieber, M. M. (1986), *Poster no* 471. *ICCG-8*, 13—18 *July*, York. England.

Billia, B., Jamgotchian. H., Favier, J. J., Camel, D. (1987), in: *Proceedings of the Norderney Symposium on Scientific Resalts of the German Spacelab Mission D1, Norderney*, 1986: Sahm, P. R., Jansen, R., Keller, M. H. (Eds.), Köln: WPF, p. 230.

Camel, D., Favier, J. J., Dupony, M. D., LeMaguet: R (1987). in: *Proceedings of the Norderney Symposium on Scientific Results of the German Spacelab Mission D1, Norderney*, 1986: Sahm, P. R., Jansen. R., Keller, M. H. (Eds.). Köln: WPF, p. 236.

Coriell, S. R., Sekerka. R. F. (1981), *Effect of convective flow on morphological stability*, *PCH*, 2, 281.

Coriell, S. R. (1987), in: *Proceedings of the Norderney Symposium on Scientific Results of the German Spacelab Mission D1, Norderney*, 1986: Sahm, P. R., Jansen, R., Keller, M. H. (Eds.), Köln: WPF, p. 222.

Cröll, A., Müller-Sebert, W., Nitsche, R, (1990), in: *Proc, of the Ⅶ th European Symposium on Materials and Fluid Sciences in Microgravity*. *Oxford*, 1989. ESA SP-295, pp. 263—270.

Dornier Broschüre (1990), *Microgravity: Experiment Facilities Instrumentation*: Dornier/DASA, Friedrichshafen.

Drehman, A, J., Turnbull, D. (1982), in: *Materials Processing in the Reduced Gravity Environment of Space*: Rindone, G. R. (Ed), p. 81.

Ecker, A.. Sehmitz, G. J., Sahm, P. R. (1987), in: *Proceedings of the Norderney Symposium on Scientific Results of the German Spacelab Mission D1, Norderney*, 1986: Sahm, P. R., Jansen, R., Keller, M. H. (Eds.). Köln: WPF, p. 212.

Eisa, G. F., Wilcox, W. R., Busch, G. (1986), *J. Crystal Growth* 78, 159.

ESA (1983), *4th European Symposium on Material Sciences in Space*, *Madrid*: ESA/ESTEC, Nordwijk (Ed.), Paris. SP-191.

ESA (1987), *6th European Symposium on Material Sciences under Microgravity Conditions*. *Bordeaux*: ESA/ESTEC, Nordwijk (Ed.). Paris, SP—256.

ESA (1989), *Experiment Facilities for Material and Fluid Sciences embarked on Spacelab*: ESA, Paris. SP—1120.

ESA-Report (1989), *Microgravity Science and Applications Program Tasks*: NASA Technical Memorandum 4097.

Favier, J. J., de Goer, J. (1984), in: *5th European Symposium on Material Sciences under Microgravity*, *Schloß Elmau*, 1984. ESA SP—222, p. 127.

Frederiksson, H. (1984), in: *Proc. Workshop on The Effect of Gravity on the Solidification of Immiscible Alloys*, *Stockholm*, 1984. ESA. SP-219. p. 25.

Froyen, L., Deruyttère, A. (1986) *Naturwissenschaften* 73, 384.

Glicksman, M. E. (1981), in: *Erstarrugsfrontdynamik Workshop Proceedings*, *Gießerei-Institut RWTH Aachen*, *March* 12/13, 1981: Sahm, P. R. (Ed.), Aachen: RWTH, p. 79.

Hug, W., Kallien, L., Sahm, P. R. (1986), *Gießereiforschung* 38 (2), 73.

Hug, W., Sahm, P. R. (1988). *Gießereiforschung* 40, 56.

Jackson, K. A., Hunt, J. D. (1966), *Transact. Metall. Soc*, *AIME* 236, 1129.

Kallien, L., Sahm, P. R. (1986), *Conference Proceedings*, *Science and Technology of the Undercooled Melt*: Sahm, P. R., Jones, H., Adam, C. M. (Eds.). Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, p. 243.

Kiminami, C. S., Sahm, P. R. (1986). *Acta Metall*, 34, 2129.

Kiminami, C. S., Axmann, W., Sahm, P. R. (1989), *J. Mat. Sci. Letts*. 8, 201.

Kneissel, A., Fischmeister, H. (1984), in: *5th European Symposium on Material Sciences under Microgravity*. *Schloß Elmau*, 1984. ESA SP—222, p. 63.

Kölker, H. (1987), in: *Proceedings of the Norderney Symposium on Scientific Results of the German Spacelab Mission D1*, *Norderney*, 1986: Sahm. P. R., Jansen, R., Keller, M. H. (Eds.). Köln: WPF, p. 264.

Kurz, W., Fisher, D. J. (1984), *Fundamentals of Solidification*. Aedermannsdorf, CH: Trans. Tech. Publishers.

Kyr, P., Müller, G. (1987), *Abschlußbericht*, *Inst. f. Werkstoffwissenschaften* 6. *Kristallabor*, Univ. Erlangen-Nürnberg.

Lacy, L. L., Robinson, M. B., Rathz, T. J. (1981), *J. Cryst. Growth* 51, 47.

Lacy, L. L., Rathz, T. J., Robinson, M. B. (1982), *J. Appl. Phys*. 53 (1), 682.

Langbein, D. (1980), *Theoretische Untersuchungen zur Entmischung nicht-mischbarer Legierungen*, *Final Report*, *BF-R-64*. 152, Battelle, Frankfurt.

Lierke, E. G., Großbech, R. (1975), *Stndy on positioning of molten material in zero gravity environment by altrasonic methods-Phase* II. ESA contract No. SC/67/HG.

Lierke, E. G (1976), *Hardware development and performance of an acoustical positioning device*. ESA Special publication No. 114.

Lierke, E. G., Großbach, R., Flögel, K., Clancy, P. (1983), in: *Proceedings of the Ultrasonics Symposium, Vol. 2*: McAvoy. B. R. (Ed.), p. 1129.

Lifschitz, I. M., Slyozov, V. V. (1961), *J. Phys. Chem. Solids* 19, 35.

Littke, W., John. Chr. (1986), *J. Crystal Growth* 76. 663.

Malmejac, Y.. Walter, H. U. (1980), *Materials Science Research with Sounding Rockets*. ESA. Paris. MAT (79) 5 Rev. 1.

Mogi, K., Ogino, K., McLean, A., Miller, W. A. (1986), *Met. Trans.* 17*B*, 163.

Mordike, B. L. (1990), *Laser Surface Modification*.

Much, D. (1923), *German Patent No*. 422004, Oct. 30.

Müller, G., Kyr, P. (1987), in: *Proceedings of the Norderney Symposium on Scientific Results of the German Spacelab Mission D1, Norderney*. 1986: Sahm, P. R., Jansen, R., Keller, M. H. (Eds.). Köln: WPF, pp. 246—259.

NASA (1980), *3rd Space Processing Symposium. Skylab Results*: Malmejac. Y., Walter, H. U. (Eds.). NASA, Marshall Space Flight Center, Alabama.

NASDA (1986), *First Materials Processing Test: Engineering Information Manual*. Tokyo: NASDA-SU-186070A.

Okress, E. C., Wroughton, D, M., Comenetz, G., Brace, P. H., Kelly, J. C. R. (1952), *J. Appl. Phys*. 23, 545.

Oran, W. A., Berge, L. H., Berge, A. (1982), *Rev. Sci., Instrum*. 53, 851.

Perepezko, J. H. (1980), in: *Rapid Solidification Processes, Principles and Technologies* II. p. 56.

Perepezko, J. H. (1984), *Mat. Sci. Eng*. 65. 125.

Piller, J., Knauf, R., Preu, P., Lohöfer, G. Herlach, D. M. (1986). *Proc. 6th Eur. Symp. Mat. Sci. under Microgravity Conditions, Bordeaux*, p. 437.

Pirich, R G., Larson, D. J., Busch, G. (1980), in: *AIAA 18th Aerospace Science Meeting, Jan*. 1980, pp. 80—119.

Pötschke, J., Rogge, V. (1987), in: *Proceedings of the Norderney Symposium on Scientific Resalts of the German Spacelab Mission D1. Norderney*, 1986: Sahm, P R.. Jansen, R., Keller, M. H. (Eds.). Köln: WPF, p. 304.

Pötschke, J., Rogge, V. (1989), *J. Crystal Growth* 94, 726—738.

Ratke, L., Thieringer, W. K., Fischmeister, H. (1987), in: *Proceedings of the Norderney Symposium on Scientific Resalts of the German Spacelab Mission D1, Norderney*. 1986: Sahm, P. R., Jansen, R., Keller, M. H. (Eds.). Köln: WPF; p. 332.

Rex, S., Sahm, P. R. (1987), in: *Proceedings of the Norderney Symposium on Scientific Resalts of the German Spacelab Mission D1, Norderney*, 1986: Sahm, P R., Jansen, R., Keller, M. H. (Eds.). Köln: WPF, p. 222.

Rhim, W.K., Collender, M., Hyson, M.T., Sims, W.T., Elleman, D.D. (1985), *Rev. Sci. Instrum*. 56 (2), 307.

Rony, P. R. (1964), in: *Trans. Vac. Met. Conf*, Cocca, M. A. (Ed.). Boston: American Vac. Soc.

Sahm, P. R. (1977), in: *Haus der Technik, Vortragsveröffentlichungen* 391. p. 33.

Sahm, P. R. (1983), in: *Nucleation-Rapid Solidification, Workshop-Proceedings. Gießerei-Institut RWTH Aachen. March 14/15*, 1983: Sahm, P. R. (Ed.) Aachen: RWTH.

Sahm, P. R., Rittich, M. (1983), *Adv. Space Res*: 3, 103.

Sahm, P. R. (1986), in: *Scientific Resalts of the German Spacelab Mission D1*: Sahm, P. R., Jansen. R., Keller. M. H. (Eds.). Köln: WPF, p. 20.

Scheip, E., Willnecker. R., Herlach, D. M., Görler, G. P. (1988), *Mat. Sci. Eng*. 98, 39.

Schoen, E., Scifert. F. (1987), in: 38th *Congress of IAF, Brighton*. Paris: IAF.

Shiraishi, S., Ward, R. G. (1964), *Can. Met. Quarterly* 3 (1), 117.

Spaepen, F. (1986), *Metastable States in Pulsed Laser Quenching. Ref*. 17. 187.

Sprenger, H. J. (1987), in: *Sixth European Symposium on Material Sciences under Microgravity Conditions. Bordeaux*, 1986.

ESA SP-256, p. 349.

Steinborn, W. (1986), *Furnaces, Materials Sciences in Space*: Feuerbacher, B., Hamacher, H., Naumann, R. J. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag, pp. 227—265.

Tensi, H. M., Schmidt, J. J. (1987), in: *Proceedings of the Norderney Symposium on Scientific Results of the German Spacelab Mission D1, Norderney*, 1986: Sahm, P. R., Jansen, R., Keller, M. H. (Eds.). Köln: WPF, p. 216.

Tensi, H. M., Schmidt, J. J., Mackrodt, C. (1989), *Mat. Science Forum* 50, 45.

Tiller, W. A. (1971), in: *Solidification, ASM, Metals Park. Ohio*.

Turnbull, D., Cech, R. E. (1950), *J. Appl. Phys*. 21, 804.

Uhlmann, D. R., Chalmers, B., Jackson, K. A. (1964), *J. Appl. Phys*. 35, 2986.

Vinet, B., Cortella, L., Favier, J. J., Desré, P. (1991), *Appl. Phys. Lett*. 58, 97.

Wagner, C. (1961), *Z. Electrochemie* 65, 581.

Walker, J. L. (1961), in: *Physical Chemistry of Process Metallurgy*. New York: Interscience. p. 845.

Walter, H. U. (1983), *Z. Flugwiss. Weltraumforsch*. 7, 372.

Walter, H. U. (1984), in: *Proc. Workshop on Effect of Gravity on Solidification in Immiscible Alloys, Stockholm*, 1984. ESA SP—219, p. 47.

Walter, H. U. (1987), *Fluid Sciences and Material Sciences in Space*. Berlin. New York: Springer Verlag.

Wang, T. G., Saffran. M. M., Ellemann. D. D. (1974). *Acoustic chamber for space processing*. AIAA paper No. 74—155.

Wang, T. G. (1979), *Acoustic levitation and manipulation for space application, IEEE, Ultrasonic Symposium Proceedings*.

Whymark, R. R. (1975), *Ultrasonic* 13, 251.

Willnecker, R., Herlach, D. M., Feuerbacher. B. (1986), *Appl. Phys. Lett*. 49. (20), 1339.

Willnecker, R. (1988), *Messungen zur Unterkühlung, Keimbildung and schnellen Erstarrung metallischer Systeme. Ph. D. Thesis Bochum*, DFVLR-FB 88—39.

Willnecker, R., Herlach, D. M., Feuerbacher, B. (1988), *Mat, Sci. Eng*. 98, 85.

Zarzycki, J., Frischat, G. H., Herlach, D. M., Glasses (1988), in: *Fluid Sciences and Materials Science in Space*: Walter, H. U. (Ed.). Berlin: Springer-Verlag pp. 599—636.

ZARM brochure (1989).

# 13　纳米材料的团簇组装

**Richard W. Siegel**

Materials Science Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA

（雷廷权　译）

## 目　录



## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $d$ | 晶粒直径 |
| $D_b$ | 晶界扩散系数 |
| $D_{Ti}$ | 钛的扩散系数 |
| $I_2$ | 寿命为 $\tau_2$ 的正电子的湮没强度 |
| $k_B$ | 玻尔兹曼常量 |

| | |
|---|---|
| $m$ | 应变速率敏感系数 |
| $N_{(r)}$ | 半径为 $r$ 的散射中心的尺寸分布 |
| $q$ | 动量传输 |
| $S_{(q)}$ | 绝对散射强度 |
| $t$ | 退火时间 |
| $T_m$ | 熔点（K） |
| $\bar{x}$ | 中值颗粒直径 |
| $\dot{\varepsilon}$ | 应变速率 |
| $\theta$ | 布拉格角 |
| $\sigma$ | 几何标准偏离 |
| $\sigma_y$ | 屈服应力 |
| $\tau_2$ | 正电子寿命 |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller 技术 |
| EXAFS | 扩展 X 光吸收精细结构 |
| FWHM | 半高宽 |
| HREM | 高分辨电子显微学 |
| LNDF | 对数正态分布函数 |
| MECS | 多重扩展团簇源 |
| PAS | 正电子湮没谱学 |
| SANS | 小角度中子散射 |
| UHV | 超高真空 |

·p.585·

## 13.1 引　言

在我们的宇宙刚开始时，就有过纳米材料。最早的古文物提供的证据认为，原本具有纳米级尺寸相结构的材料是从太阳系的星云中凝固而来的（Blander 和 Katz，1967；Blander 和 Abdel-Gawad，1969；Grossman，1972）。亿万年之后，金属及陶瓷纳米尺寸的原子团簇以气相凝结方法人工合成，继而通过高真空原位固结，已经成为超细晶材料的一种新的合成方法。

这些合成的纳米材料，平均晶粒尺寸在 100nm 以下，展示出与通用材料很不相同而大有改进的性能。此外，它们的加工工艺在某些情况下要比常用粗晶的同一材料有很大改进。在可控条件下，用团簇组装的办法来合成纳米材料，将会使过去材料设计中无法得到的改进了的或独特的性能成为可能。

因此，联合各种新的方法来合成、鉴定，并在工业中获得原子团簇组装材料的性能，很可能在未来的年月里对材料科学技术造成明显的冲击（Andres 等，1989；Kear 等，1989）。

在过去几年里，对一系列合成的纳米结构材料日益增长的兴趣，在于期待它们的性能与通常粗晶材料相比要有所不同，而且还要优越一些（Kear 等，1989）。这种兴趣之所以被激发出来，不仅仅是由于在合成一系列纳米级单方向改性的多层材料方面近年来所做的努力及取得的成就，而且还通过原子团簇组装合成了三向相近的大块材料。这是很令人鼓舞的（Andres 等，1989）。

纳米尺度的原子团簇，每个含有几百到几万个原子，目前已经能够通过物理或化学方法制备出足够数量，组装成能用常规试验方法进行研究的材料。这些材料具有凝聚态物质许多由脱位价电子空间限制所引起的与尺寸有关的电子效应（即通常所谓的“量子尺寸效应”）。同时，它们通过原子协作现象（例如点阵振荡及熔化）来抑制晶粒内部位错的产生及迁移等点阵缺陷机制。

这种将尺寸经选择的原子团簇组装成具有独特性能材料的前所未有的可能性，使得我们在按照预定用途制备凝聚态物质方面能够掀起一场革命。这些将原子团簇像建筑预制块一样组装起来的纳米材料，能够合成为具有可控而各不相同的光学、电子学、力学及化学性质，为工程应用提供有用的服务。

·p.586·

本章的重点是用气相凝结法制备金属及陶瓷原子团簇及在高真空条件下对其进行固结。用这种方法合成的纳米金属及陶瓷的结构、稳定性及性质均在考虑之内。这是制备小于 100nm（纳米级）尺寸可选择的原子团簇各种可能方法中最实用的，因而具有最广泛的应用前景。同时，还简要讨论了合成超细晶材料的另外两种物理方法，即：电火花空蚀法及机械碾磨法，这两种方法（再加上气相凝结法）也可适用于金属及合金。合成纳米材料的各种化学方法，如溶胶-凝胶法及喷射转换法，在本章中将不涉及，因为它们基本上不属于本卷的范围。对所有这些方法在本章后面所附的一般性读物中均可找到

适当的参考。

### 13.1.1 背景

用气相凝结纳米尺寸超细粉粒或原子团簇原位固结法制备超细晶材料的现代合成方法是 Gleiter（1981）首先提出来的。用这种方法固结团簇，能够制成在晶界上具有很大原子百分比的材料，示意图见图 13-1。这种效应随纳米范围（< 100nm）晶粒尺寸而变化的程度示于图 13-2。用气相凝结法制备超细材料早期研究的主要部分（Kimoto 等，1963；Granqvist 和 Bahrman，1976；Tholen，1979），以及过去积累的粉末冶金及陶瓷方面

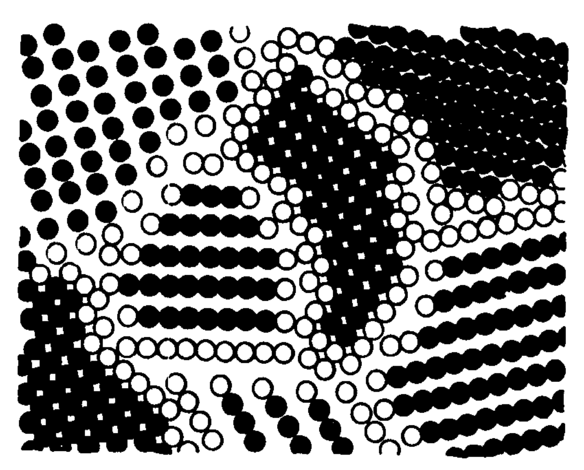


图 13-1 纳米材料示意图。黑点表示在晶粒内部正常点阵位置上的原子，白点表示可能在晶界上弛豫的原子。没有暗示这两种原子之间的化学性区别（Birringer 等，1986）

的知识为 Gleiter 的提议能够实现，提供了坚实的基础。近年来这一思路在合成各种纳米金属及陶瓷方面的应用（Birringer 等，1984，1986；Siegel 和 Hahn，1987；Hahn 等，1988；Birringer 和 Gleiter，1988；Gleiter，1990；Siegel，1990）就是以此为基础的。

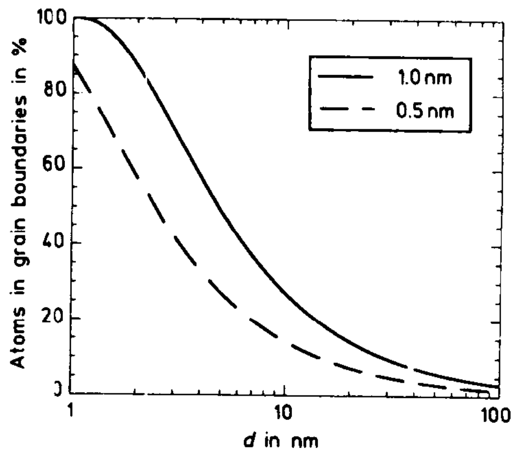



图 13-2 纳米材料中晶界上原子的百分比随晶粒尺寸的变化情况。假定平均晶界厚度为 0.5—1.0nm（约 2—4 个原子面的宽度）（Siegel，1991）

·p.587·

当合成纳米金属与合金以及其它材料的气相凝结法在各种新式大块纳米材料的工业制备中具有最大的柔性及可控性的时候，其它物理方法，例如电火花空蚀及机械碾磨，也能够补充这种手段。其中第一种方法（电火花空蚀）便是气相凝结法的一个变种，它

能够获取单个的团簇，然后经过固结组装起来。第二种方法（机械碾磨法）制成纳米结构则主要是通过粗晶结构的机械分离，因而每个晶粒绝不是孤立的团簇，从而丧失掉合成及加工时很多方面的柔性。虽然如此，上述两种方法中的每一种都有其特殊的工业用途，因而商业应用都是可能的。

### 13.1.2 团簇组装的优点

由气相凝结的原子团簇制成纳米材料的组装法及以此为基础的纳米材料制备工艺有下列一些突出的优点：

(1) 原子团簇的超细尺寸及其表面的纯洁性可使材料合成及加工工艺中相平衡及相变动力学方面常见的一些限制得以克服，这主要是通过短的扩散路径，高的驱动力及未经污染的表面及界面而实现的。

(2) 在这些材料内晶界及界面占有很大的原子百分数，使得界面上排布的原子组成材料的绝大部分，因此可以造成崭新的材料性能。

(3) 单个纳米晶体较小的尺度及较大的面积/体积比可以预先设定，从而能够改变并改善多项物理及化学性质。

(4) 可用这种方法制备范围很广的材料，除金属及合金外还包括金属间化合物、陶瓷、半导体。同时还很清楚，这些材料可制成晶态、准晶态或非晶态结构。

(5) 有进行原位反应，涂覆及混合的可能性，各种类型、尺寸及形貌的团簇能在合成大量新的具有纳米级显微结构及工业实用性能的多组元复合材料方面有很大潜力。然而，迄今的大多数研究还主要集中在单相的合金及陶瓷上。

下面一节将描述材料的各种气相凝结合成及加工方法，用这些方法可制成超细晶粒多晶金属及陶瓷，并且平均晶粒尺寸可控并小于100nm，以及上述的一系列特性。

## 13.2 合成与加工

### 13.2.1 基本原理

在任何一种纳米材料合成方法中，对被组装的各相的尺寸进行控制是头等重要的。此外，各相的化学控制及相间界面的净洁也需要认真考虑。在大块纳米材料中，由于晶界所占比例很大，这些因素极为重要。

·p.588·

图 13-1 及 13-2 所描述的纳米材料及图 13-3 电镜显微照片所示的纳米 Pd 的最突出的特点，便是它们的超细晶粒以及由此而来的在晶界或界面上分布的大量原子。在这方面，可以将它们想象为单向生长多层材料的三维相似体。例如，如图 13-2 所示的那样，平均晶粒尺寸为 5nm 的纳米材料，便有 27%—49%的原子集中在晶界上，假定为简单晶界图形并且晶界平均厚度为 0.5—1.0nm（约 2—4 个原子面间距）。对 10nm 晶粒尺寸来说，这个百分比将降低到 14%—27%，而对 100nm 晶粒尺寸来说则为 1%—3%。对通常 1$\mu$m 或更大的晶粒尺寸而言，界面上的原子百分比自然可以忽略不计。因此，纳米材料的性质受晶粒尺寸及其内在界面特性（原子及电子结构）的影响极大，就是因为

晶界所占的比重非常之大。所以，纳米材料合成中的各种工艺过程的控制要比普通材料意义重大的多。气相凝结法具有很高的可控性。

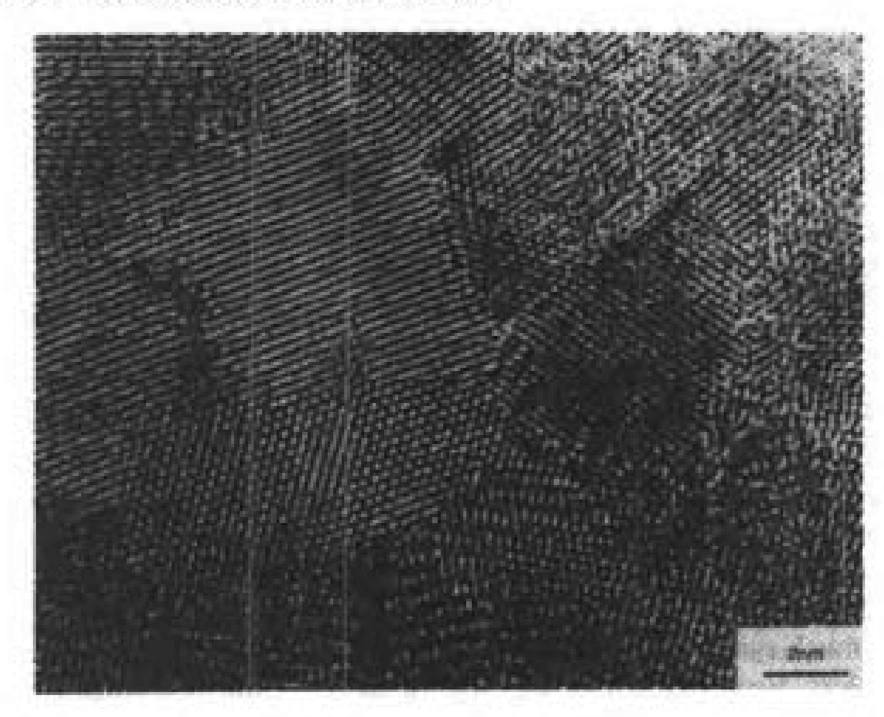


图 13-3 纳米 Pd 中某典型区域的高分辨电镜显微照片（Thomas 等，1990）

### 13.2.2 普通气相凝结法

·p.589·

1960—1970 年代对气相凝结法及所得原子团簇的研究（Kimoto 等，1963；Granqvist 和 Buhrman，1976；Tholen，1979）主要是选择合成纳米材料时控制团簇尺寸的各种工艺因素（气体种类、气压、气化速率）。Uyeda 及其合作者（Kimoto 等，1963）开拓性的工作表明，在低压 Ar 气中可以凝结出 10—100nm 间直径范围相当宽的金属超细颗粒，并且颗粒尺寸可用在 1—30Torr（0.13—4kPa）范围内变换气压来控制。Tholen（1979）随后的工作在更多的金属上，而且在团簇的形核及粗化方面扩大了这项研究。迄今用常规气相凝结法在惰性气体（He、Ar 或 Xe）中制备超细金属颗粒方面的最详细的研究是 Granqvist 及 Buhrman（1976）进行的。他们的一些研究结果将在后面讨论。然而，正是这些早期的研究阐明了控制气相凝结原子团簇形成过程的主要参量，使得用团簇组装法合成纳米材料成为可能。

用原位固结气相凝结团簇法合成纳米材料的典型装置示于图 13-4。这种装置包含一个超高真空（UHV）系统，有两个电阻加热气化源，一个团簇收集器（充满液氮的冷凝管）和刮片器，以及原位压实器，将制备好并收集起来的团簇固结在一起。在制粉之前，超高真空系统先用涡轮分子泵抽真空至 $10^{-5}$Pa 以下，然后用一种可控的高纯气体充填到几百个 Pa 的压力。

·p.590·

为了制备金属粉末，常用压力为几百个 Pa 的惰性气体（如 He），但在需要制备陶瓷化合物团簇时也可换成活性气体或混合气体。

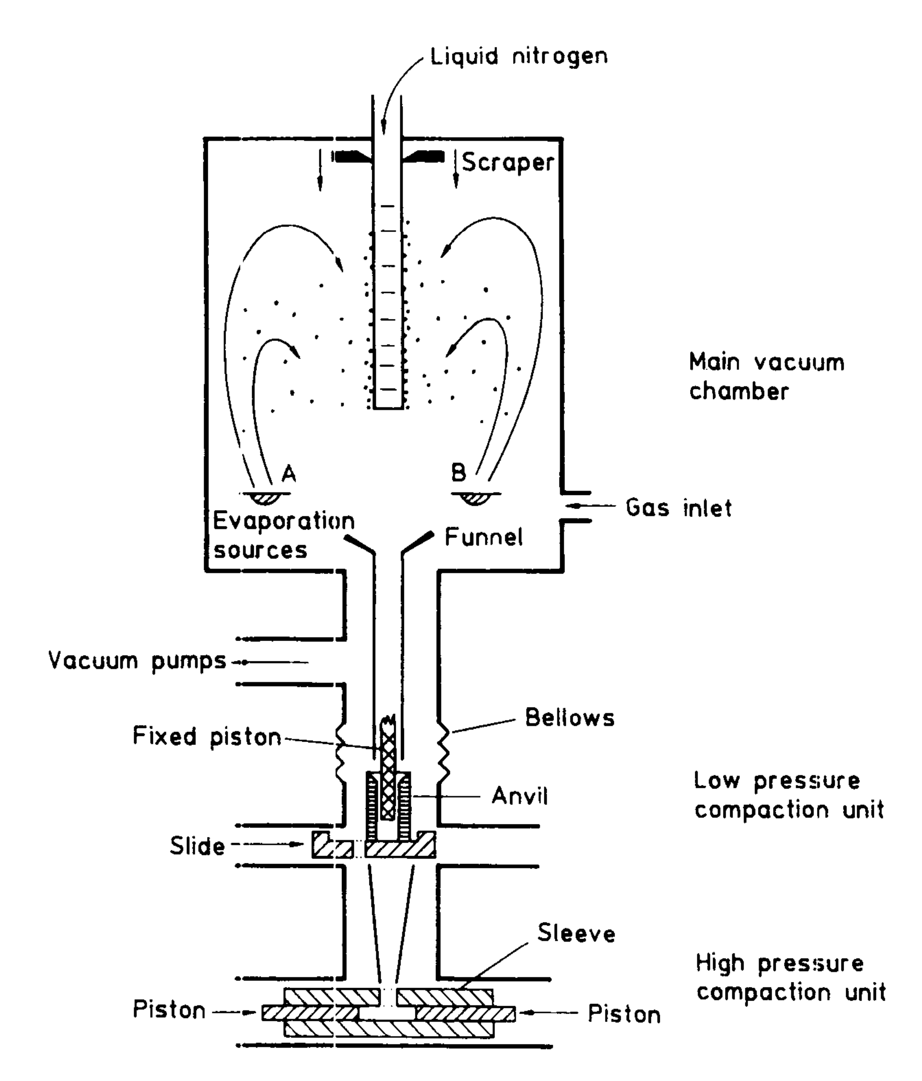



图 13-4　合成纳米材料用气相凝结室的示意图。在 A 及（或）B 源中气化的先驱材料在气体中凝结并经过对流通向充满液氮的冷凝管。团簇然后从冷凝管上刮下，收集在漏斗中，首先在低压压器中，然后在高压压实器中固结。所有工序均在真空中完成（Siegel 和 Eastman，1989）

在合成纳米材料所用起始先驱材料（或几种先驱材料）的气化中，原子在靠近热源的过饱和区域内凝结。团簇不断地随着自然对流的气体被输送到充满氮的冷凝管上，在那里被蓄热器收集了起来。所用气体的种类及气压和先驱体的气化速率都是预先控制得很好的，能在所用的装置中确定最终的粉粒尺寸分布。这在 Granqvist 和 Buhrman（1976）的研究结果所示的图 13-5 及图 13-6 中看得很清楚。对某一已知金属，以较低的先驱体气化速率并在一种轻质惰性气体（例如 He）中凝结时，可以得到最小的团簇尺寸。这些条件，通过低压而且较轻的气体原子所造成的较快的对流，能使气体中先驱体原子的过饱和度较低，同时从气化原子上移去能量也较慢。较低的气压是很重要的，因为它可以保证凝结的团簇从过饱和区域较快地移走。如果不能快速移走而停留在那里，它们将会继续长大。

·p.591·

正好有三个基本速率在控制气相凝结原子团簇的形成过程中起着主要作用。认清这一点是十分重要的。这三个基本速率是：（1）向发生凝结的过饱和区供应原子的速率；

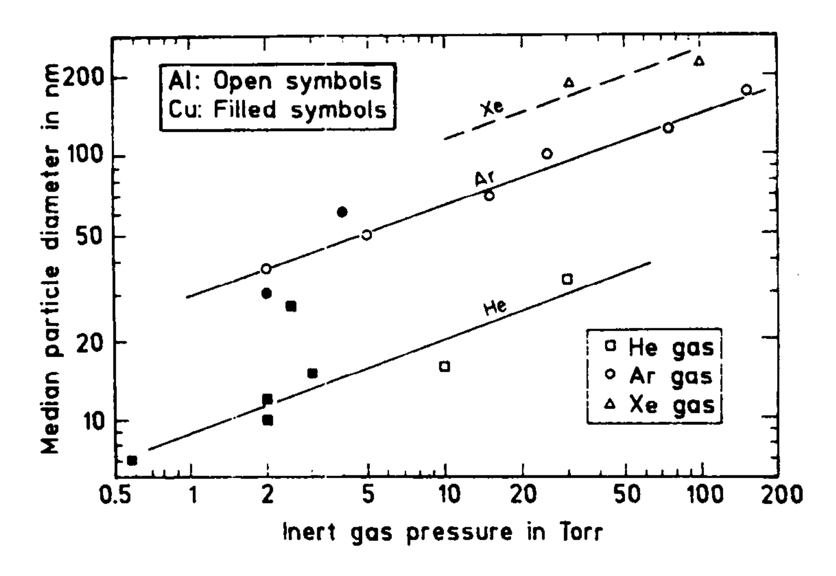



图 13-5 用气相凝结法制成的 Al 及 Cu 团簇的平均粉粒直径与 He，Ar 或 Xe 气压间的关系。图中的直线只是对读者的一种导引（Granqvist 及 Buhrman，1976）

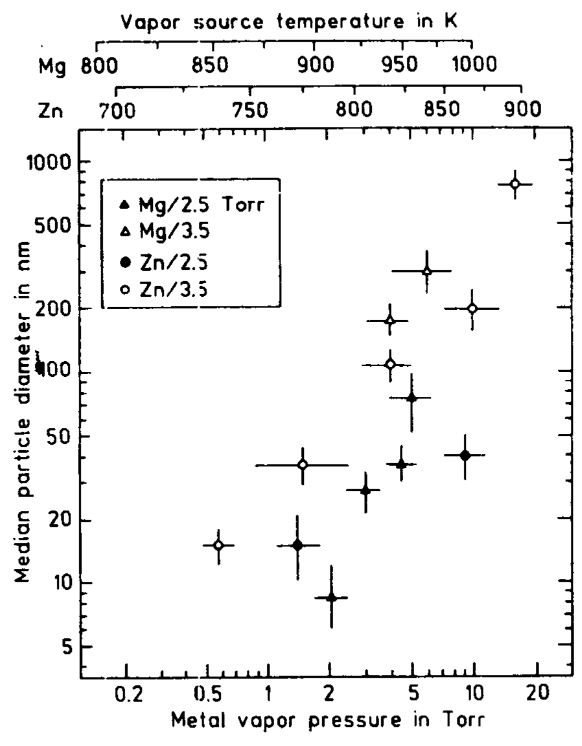



图 13-6 气化的 Mg 及 Zn 在两种 Ar 气压（2.5 及 3.5 乇）下凝结时的平均粉粒直径与金属表面（或温度源）上气压间的关系（Granqvist 及 Buhrman，1976）

(2) 凝结介质（气体）从热原子上移去能量的速率；(3) 形核子的团簇从过饱和区移走的速率。还有能影响最后收集到的团簇的其它一些因素，特别是导致团簇粗化的那些因素，但上述三个速率代表着这种方法的核心。这样，由于每一种速率可以很容易地增大到远远超过图 13-4 所示装置中采用的数值，因此可以做出结论，用气相凝结法合成纳米材料达到商业化规模是很容易实现的。

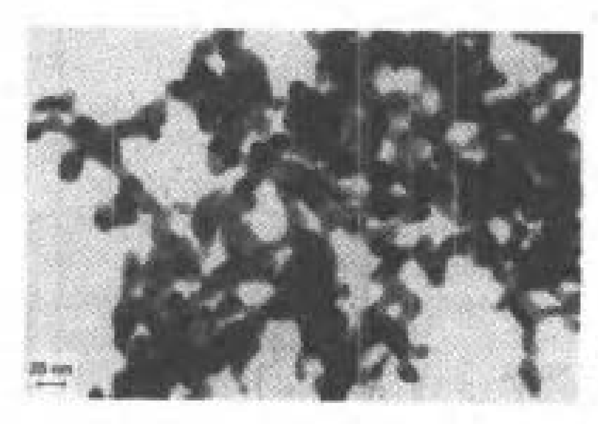


图 13-7 在图 13-4 所示装置中刚刚收集并氧化的 $TiO_2$ 团簇的透射电子显微照片（Siegel 和 Eastman，1989）

透射电子显微术表明，收集在冷凝管表面上的团簇能够形成开放式的，分片的结构。从冷凝管上取下的纳米 $TiO_2$ 分片的组合体示于图 13-7。这些团簇在冷凝管表面粘接很弱，用聚四氟乙烯刮片很容易刮下来。刮下来后，团簇经过漏斗灌入一组压实装置内（参见图 13-4），其中可达 1—2GPa 的固结压力，从而在室温下（或需要时在较高温度下）形成纳米级的压实体。由类似图 13-7 所示的粉料凝结而成的晶粒形貌的例子示于图 13-8。刚固结好的 $TiO_2$ 的晶粒尺寸分布情况示于图 13-9。这个分布是相当窄的，具有图 13-10 所示（Granqvist 和 Buhrman，1976）气相凝结法所制团簇典型的对数正态分布形状。这个形状对迄今任何一种纳米材料来说都是最典型的。·p.592·

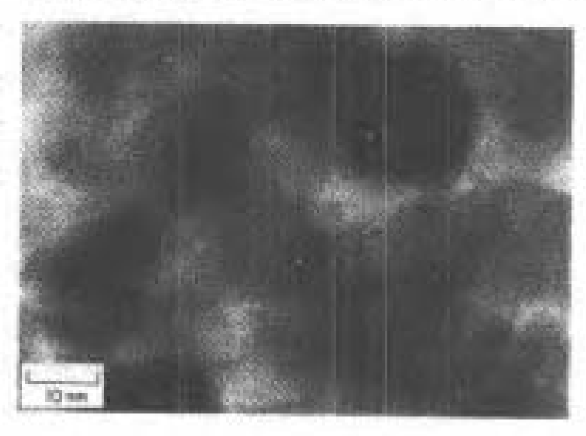


图 13-8 在图 13-4 所示装置中于室温及 1.4GPa 压力下原位固结并在 500℃烧结 0.5h 的纳米 $TiO_2$（金红石）的透射电子显微照片（Siegel 和 Hahn，1987）

在图 13-4 所示试验装置中形成的粉末常是 9nm 直径及 0.1—0.5nm 厚。这些试验样品的尺寸要比气相凝结法本身实际的限度要大得多。在排除惰性或反应性气体后，刮下粉粒并将其固结都是在超高真空下进行的，为的是获得粉粒最干净的表面及随后形成的界面。此外，真空固结将这些气体在纳米压实块中可能的残留量减至最小程度。

由于刚收集起来的团簇通常都是在相当无序的状态下聚集的（Kimoto 等，1963；Tholen，1979），因而在 1—2GPa 的压力下很容易将它们固结起来。固结用普通湿化学合成法制成的坚硬，等轴的细粉聚集块时所遇到的种种困难大都能够避免。团簇室温固结后样品的密度可达纳米金属理论密度的 97%及纳米氧化物陶瓷理论密度的 75%—85%。这种未烧结状态下的气孔率可以认为是较低的，但它却代表着（至少部分地代表）粉体聚集时所产生的孔洞型缺陷的多少。值得庆幸的是，这些缺陷可用团簇高温压力下固结的方法去除，而不引起晶粒的明显长大。

如果让金属或合金的先驱体在惰性气体中气化，这时收集起来的团簇还是原来的材料，只不过是以一种重构的团簇形式出现。任何非金属先驱体在惰性气体中气化时，也会得到同样的结果。然而，如果需要一种化合物，例如氧化物陶瓷的团簇，情况可能会变得略微复杂一些。

·p.593·

例如，为了获得平均晶粒尺寸为 12nm 的纳米 $TiO_2$（如图 13-7 及 13-8 所示），将 He

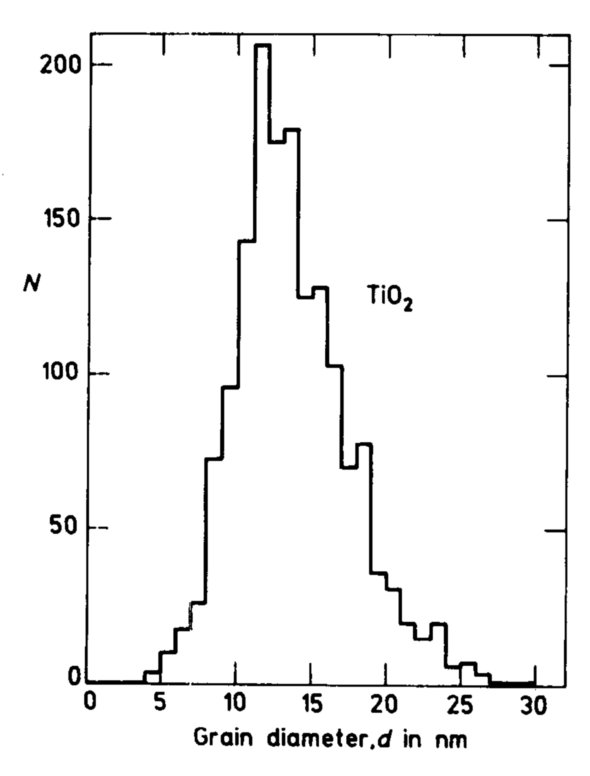



图 13-9 室温及 1.4GPa 压力下固接的纳米 $TiO_2$ 的晶粒尺寸分布，是用暗场透射电子显微术测定的（Siegel 等，1988）

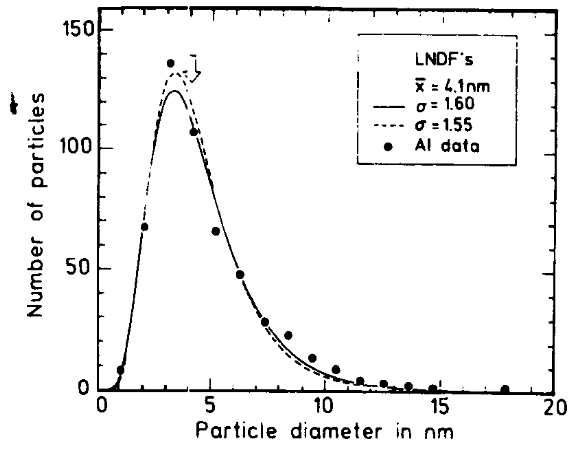



图 13-10 两种标准几何偏差 $\sigma$ 值下的对数正态分布函数与 Al 团簇尺寸分布数据（点）的比较。箭头表示中值颗粒直径 $\bar{x}$（Granqvist 和 Buhrman，1976）

气中凝结的金属 Ti 团簇先收集在冷凝管上，随后用导入真空室的氧将其氧化（Siegel 等，1988）。用类似的方法（Eastmen 等，1989）曾在空气中于 1000℃使 Al 的团簇氧化，制成了平均晶粒尺寸为 18nm 的 $\alpha$-$Al_2O_3$。如果一种化合物的蒸气压足够大，例如 MgO 及 ZnO 那样，便有可能利用 Joule 热源使材料在含有 $O_2$ 分压的 He 气中直接升华。这种方法曾被用来（Eastman 等，1989）制取平均晶粒尺寸小到大约 5nm 的纳米氧化物。$O_2$ 分压也被用来进行完全氧化的尝试。然而，并不是一定能成功的。

图 13-11 给出了用上述方法制成的三种状态纳米 ZnO 材料样品的 X 光衍射图。图 13-11（a）是从用图 13-4 低压压实装置将升华粉末固结而成的样品上拍摄的，只能看到 Zn 的谱线。虽然样品中会有 40%的氧，但却看不到 ZnO 谱线，说明有可能存在非晶态

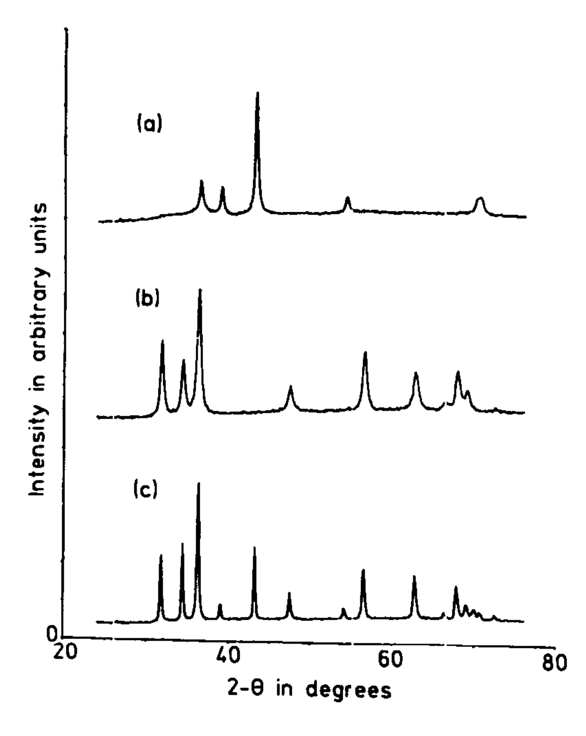


图 13-11 纳米 ZnO 合成研究中的三条 X 射线衍射谱线：(a) 用图 13-4 所示装置低压压实的气相固结团簇样品；(b) 用 (a) 中样品经 300℃空气退火 3h 后；(c) 1.4GPa 下固结的样品经 600℃空气退火 6h (Eastman 等，1989)

的 Zn-O 相。将图 13-11 (a) 所示轻微压实样品在空气中于 300℃下退火 3h，发生了向 ZnO 的完全的转变，伴随有小量晶粒长大（由仍然宽化的谱线表示），如图 13-11 (b) 所示。在这一完全氧化阶段之后，样品可在较高温度下进一步固结。当样品仍处在轻微压实因而气孔率较高的状态时，对 ZnO 进行完全氧化的需要可从图 13-11 (c) 上看得很清楚，该图表明在高压下压实以前需要将样品在氧气中进行退火。图 13-11 (c) 是从 600℃空气退火 6h 之前先在 1.4GPa 气压下压实的样品上摄取的。尽管进行了这样一个长时高温氧化处理，样品中仍然含有 Zn 及 ZnO 相。晶粒长大也发生了，由衍射峰变尖可以见到。

·p.594·

可惜的是，如此严重的情况并不是在用普通气相凝结法制备纳米氧化物时都会加以考虑的。在上述纳米 $TiO_2$ 的情况下 (Siegel 等，1988)，氧是缺少的，但缺得不太多，很容易地得到了补救。在研究纳米 $TiO_2$ 氧化状态时，由于对它的金红石与锐钛矿这两种存在形式的 Raman 带已有很多研究并发现纳米样品对其有相当影响 (Melendres 等，1989)，Raman 谱曾是很有用的工具。刚固结的以及充分氧化并退火的 $TiO_2$ 的 Raman 谱线示于图 13-12。纳米样品谱线的宽化及金红石与锐钛矿相谱线的移动都被确定为样品中缺氧的结果 (Parker 及 Siegel，1990a)。随后对这种化学剂量偏离的标定 (Parker 及 Siegel，1990b) 示于图 13-13，表明在图 13-4 的装置中制备出的材料实际上是 $TiO_{1.89}$，而这种材料，如果需要的话，是很容易氧化到完全化学剂量 $TiO_2$ 的，并且不会牺牲它那很小的晶粒尺寸 (12nm)。同样，如果为了选择这种材料的某些特殊性质而能找到化学剂量的某种中间偏离，那将是很容易实现的。

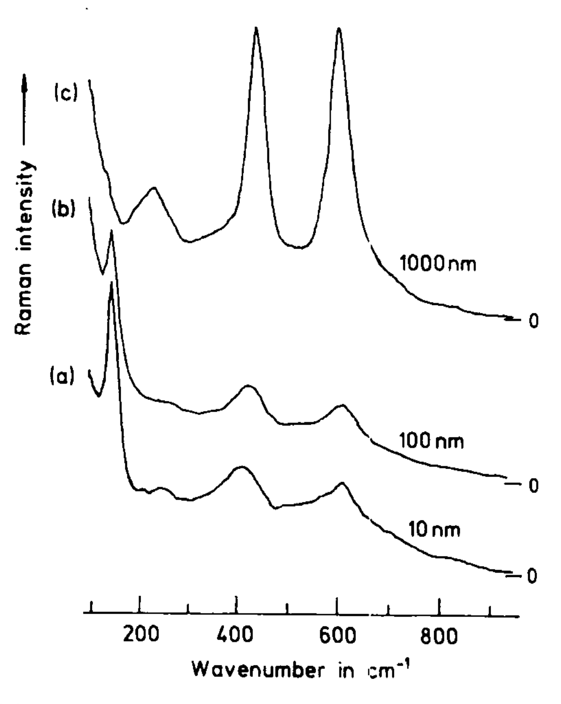


图 13-12 Raman 谱线：(a) 刚固结的纳米 $TiO_2$ 样品，平均晶粒直径 10nm；(b) 刚固结的纳米 $TiO_2$ 样品，平均晶粒直径 100nm；(c) b 中的样品，经 900℃空气退火 0.5h 后。谱线上的数字为各样品大约的平均晶粒直径 (Melendres 等，1989)

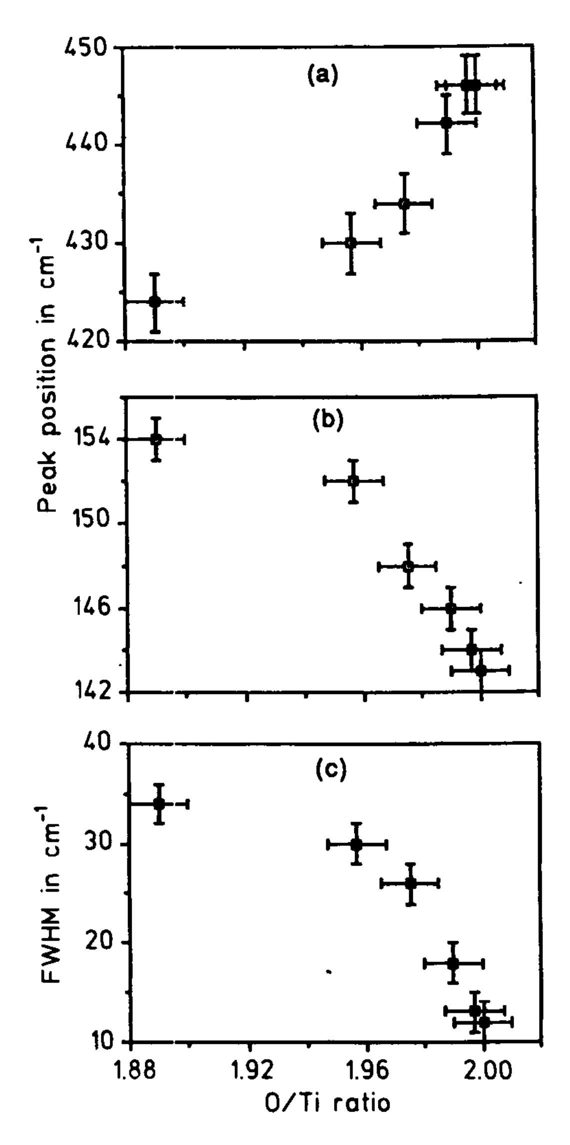



图 13-13 峰的位置随 O/Ti 比值的变化：（a）金红石“$497cm^{-1}$”；振荡态；（b）锐钛矿“$143cm^{-1}$”振荡态；（c）b 中锐钛矿谱线的半高宽（Parker 及 Siegel，1990b）

·p.595·

### 13.2.3 气相凝结法的改进

13.2.3 节中叙述的采用气体自然对流的普通气相凝结法，能够生产平均粒径低至 5nm 的团簇。这种纳米材料的平均粒径及粒径分布曲线示于图 13-9。然而，采用气体自然对流来传输凝结的原子团簇，可用强迫气体流动来取代以求改进。采用强迫气流可使气体流速与气压无关（与自然对流不同），使团簇固结重要工艺参数的控制有更大的自由度。

强迫气流早已在更为完善的化学或物理团簇合成方法中得到应用，以生产小批量尺寸分布很窄，甚至单一尺寸的更小原子团簇（Andres 等，1989）。可以预料，在新的团簇设备中，有可能按同样的原理有控制地制出比图 13-4 所示装置通常产量（小于几百

mg）大得多的材料。这样新型设备将使团簇制备数量大为提高，足以进行纳米材料及其特殊性质的技术开发。这种能够生产大量金属团簇，而且尺寸分布很窄的新型设备的一个例子（Bowles 等，1981）示于图 13-14。用这种类型的一套设备最近在室温基底上制成了平整而且致密的金属涂层（Ramachandra 等，1991）。另外一种用于纳米金属及合金的高产量气相团簇固结装置已由 Uda（1991）开发出来，采用了强迫气体流动，但粉粒尺寸分布较宽些。Hayashi（1987）描述了制备超细颗粒的许多有关方法，其中用于制备团簇条的一种方法（Oda 等，199:）早已用于工业条件下沉积团簇组装的膜及涂层。

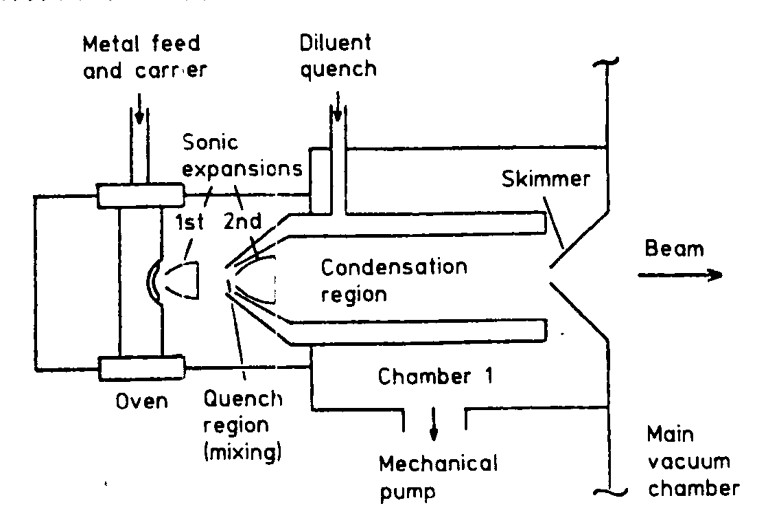



图 13-14　一种用于金属团簇的多重膨胀团簇源（MECS）的示意图（Bowels 等，1981）

·p.596·

现今大多数用原子团簇组装而成的纳米材料都是用 Joule 加热的汽化装置制成的。然而，这些装置已有许多缺陷，不必再行增添，而其它类型的装置可供选择者已有很多。主要的缺陷是：装置与先驱体的不相容性、温度区间、均匀性及可控性，一种合金或化合物先驱体中不同组分的不同汽化速率。上述缺陷中的每一种都可在近年来超细粉粒研究中所开发的许多其它装置中得到避免。只不过是现在才开始进入纳米材料合成领域。

在将原子过饱和体带入凝结气体介质以成功制备团簇或超细粉粒的各种能源有：溅射、电子束加热、激光剥离及各种等离子体方法。例如，溅射源已用于低压惰性或活性气体介质来制备各种团簇，包括 Ag，Cr，Fe 及 Si（Oya 等，1982），Ag，Al，Cu，W，$TiH_2$，$WC_{1-x}$及晶态 $Pd_{80}Si_{20}$（Yatsuya 等，1985，1986）。最近，溅射源被两个研究小组用来合成纳米材料，Hahn 及 Averback（1990）用磁控溅射从粗粒 $TiO_2$ 先驱体制备团簇组装的纳米 $TiO_2$。在此之后，Chow 等（1990）用交替溅射沉积 Al 膜和直径小于 15nm 的 Mo 团簇的办法制成了确实是三向调制的，含有弥散团簇的纳米结构材料。

Iwama 等（1973，1982，1984，1985）成功地应用电子束加热制备多种金属及其氮化物的团簇。Mo 及 W 团簇利用 He 或 Ar 的气化来制备，而尺寸在 2—10nm 之间的 AlN，TiN，ZrN，HfN，VN，NbN，CrN，$Mo_2N$，$W_2N$ 团簇则在低压 $N_2$ 或 $NH_3$ 中凝结。虽然如此，用这种大有前途的方法合成的纳米材料还是很有限的（Gunther 和 Kumpmann，1991）。用脉冲 Nd：YAG 激光器进行激光剥离（Matsunawa 和 katayama，1985）的方法也

被用来在 Ar，He，$O_2$ 或 $N_2$ 中制备各种金属、氧化物及氮化物的团簇，但这种方法尚未被用来制备纳米材料。气相凝固方法应用于制备必不可少的原子过饱和体最后一个例子，便是 Baba 等（1989）从 Al 粉与 $NH_3$ 气体先驱体来制备纳米 AlN 时所用的 Ar-$N_2$ 混合气体等离子体枪。以大于 $200gh^{-1}$的速度制成的材料，平均粒度低达 20nm，在 $N_2$ 中有很好的烧结性能，不需添加任何助烧剂。有关纳米陶瓷改善烧结性能的讨论见 13.4.1 节。

应该清楚，这种很宽广的气体方法在用耐火原料及活性气体先驱体制备团簇时的可变性大为增加，而且在未来的多元复杂或复合纳米材料大批量合成技术中特别有用。

## 13.2.4 其它物理方法

### 13.2.4.1 电火花空蚀法

·p.597·

电火花空蚀法（Berkowitz 和 Walter，1987）在某些情况下可以取代气相凝结法来制备零散的团簇或粉粒，然后再用压实法组装起来。一种高产量的电火花空蚀装置示于图 13-15。与电火花加工相似，电火花空蚀法的基础是用电火花引起电极材料在介电液体中局部熔化及气化，然后冷凝成粉粒。

·p.597·

估计在放电中熔融材料只有将近 10%能形成粉粒，剩下的全在电极上，所以这种方法的效率不可能很高。此外，也只有导电材料才能做电极和粉粒的先驱体。但这种方法还是有很宽的应用范围的，尤其是对金属及合金。需要介电介质也可视为一种缺点。假如团簇在压实前有不可避免的表面污染源，便可选择液 $N_2$ 做为介电介质，因为在多数情况下介质应该是惰性的。用此法合成的小到 5nm 的团簇，其实例示于图 13-16。对这种制备超细粉及压实纳米材料的大有希望的方法进行继续研究，肯定会得出令人感兴趣的结果。

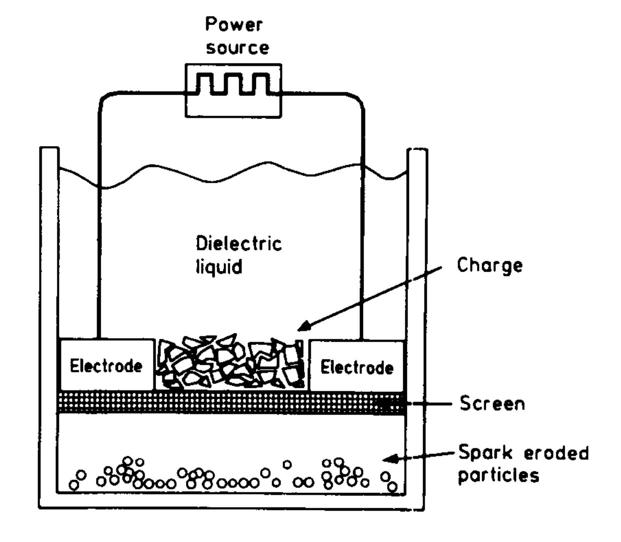



图 13-15 一种用于细粉合成的高产量电火花空蚀装置（Berkowitz 和 Walter，1987）

### 13.2.4.2 机械碾磨法

机械碾磨法制备纳米材料，不是用团簇组装，而是用机械法诱导粗晶材料晶粒的分解。纳米尺寸的晶粒在严重变形材料的剪切带上形成，使粗晶材料转化为纳米晶。通常，严重变形靠高能球磨而来（Hellstern 等，1989；Luton 等，1989；Jang 和 Koch，1990，1991；Koch 和 Cho，1991），但也可从表面磨损现象获得（Ganapathi 和 Rigney，1990）。在这种情况下，分散的晶粒决不是孤立的团簇，合成和加工方面的可变性就丢掉了。尽管如此，用这种较为直接的强力方法可以获得超细的晶粒尺寸，即使从机械功

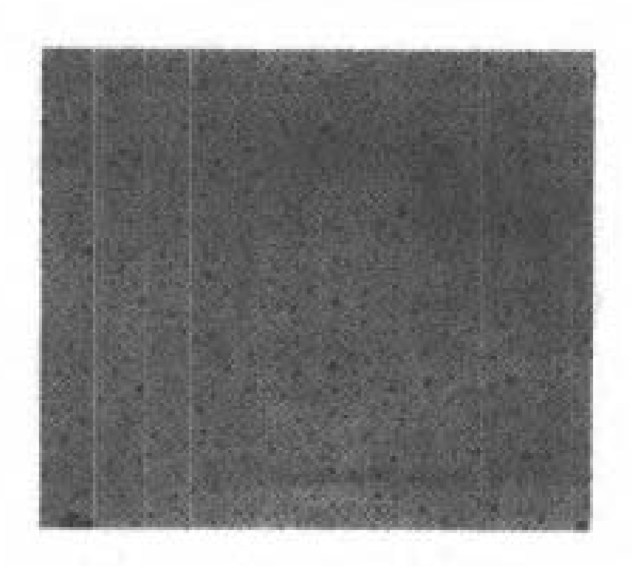


图 13-16 在戊烷中用电火花空蚀法制成的 $Fe_{78}Si_{12}B_{10}$ 团簇的透射电镜照片（Berkowitz 和 Walter，1987）

来源方面可能产生一些污染。

·p.598·

Hellstern 等（1989）的工作中 Ru 及 AlRu 的晶粒尺寸与球磨时间的关系曲线示于图 13-17。该图清楚地表示，至少较硬的材料可以获得小到纳米范围的晶粒尺寸。将这种方法应用到低温（所谓低温碾磨），可以扩大此法的应用范围，例如 Luton 等（1989）在他们有关弥散强化 Al 的工作中所表明的那样。这种工艺将在第 5 章中详细论述。

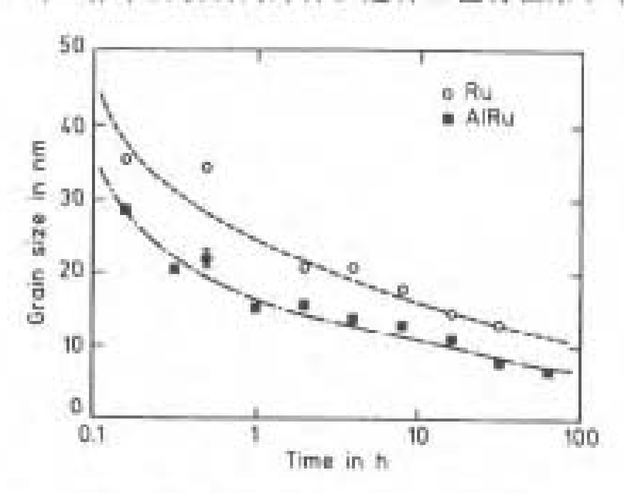



图 13-17 用机械碾磨法制成的 Ru 及 AlRu 的晶粒尺寸与球磨时间的关系曲线。晶粒尺寸是用 X-射线衍射线条变宽测定的（Hellstern 等，1989）

# 13.3 鉴　定

### 13.3.1 结构鉴定

金属及化合物纳米材料的结构，已用透射电镜、X 光及中子衍射、Mössbauer 谱、Raman 谱及正电子湮没等直接和间接方法研究过（Gleiter，1990；Siegel，1991）。发现

（第 13.2.2 节中已讨论过）纳米压实件中的晶粒都是典型等轴的，如同组装它们的团簇那样，并且保持着与气相凝结法制得的团簇同样很窄的对数正态尺寸分布。

除了超细晶粒之外，迄今在室温下压实的所有纳米材料都有一定的，大约为 25% 到小于 5% 的孔隙率，其中陶瓷的孔隙率较大，而金属的孔隙率较小些。用正电子湮没法（Siegel 等，1988；Schaefer 等，1987，1988）、精密密度法与孔隙率测定法（Nieman 等，1991；Hahn 等，1990a）已经清楚地证实了孔隙的存在。然而，高温压实可将这些材料中的孔隙去除，而不牺牲其超细晶粒尺寸。

·p.599·

由于在纳米材料的晶界上有很大的原子百分比，界面结构在确定材料性能方面起到显著作用。Gleiter 及合作者（Birringer 和 Gleiter，1988）对纳米晶金属进行过不少研究，包括 X 光衍射（Zhu 等，1987）Mössbauer 谱（Herr 等，1987），正电子寿命研究（Schaefer 等，1987），以及最近用扩展 X 光吸收精细结构测定法（EXAFS）（Haubold 等，1988，1989）研究的晶界原子结构说明，纳米材料的晶界是无序的，不像粗晶型多晶材料那样通常晶界呈近程或远程有序。这种无序状态是多样的（Gleiter，1990），或者是单个晶界上的特殊局部结构（用 EXAFS 或 Mössbauer 谱局部测定揭示的），或者是许多晶界之间的结构协调（用 X 光衍射法得到）。这里的情况甚为混乱，需要进一步澄清，特别是有关通常大角晶界上的原子弛豫方面。

近来关于纳米 $TiO_2$ 的 Raman 谱学研究（Melendres 等，1989；Parker 与 Siegel，1990a）和纳米 Pd 的透射电镜原子像的研究（Thomas，1989，1990；Thomas 及 Siegel，1991）指出，这些材料的晶界结构与粗晶的常用材料是相当接近的。上述研究表明，纳米相的晶界包含与大块材料相同的短程有序的结构单元和晶界两侧大约 $\pm 0.2nm$ 范围内的一些畸变。这些结论与小角度中子衍射测试结果（Epperson 等，1989，1990）和凝聚态物质理论对普通晶界的预测结果（Wolf 及 Lutsko，1988；Phillpot 等，1990）也都是符合的。

纳米 Pd 的典型晶界示于图 13-3，这种晶界的高倍图像示于图 13-18。这项高分辨电镜（HREM）研究（Thomas 等，1989，1990；Thomas 及 Siegel，1991）包括试验观察和图像模拟，指出并未得到早期对纳米 Fe，Pd 及 Cu 的 X 射线研究所提出的那种无序排列的情况（Zhu 等，1987；Haubold 等，1988，1989）。用表面磨损及高能球磨法分别得到的纳米 Cu（Ganapathi 及 Rigney，1990）及 Fe 合金（Trudeau 等，1991）的 HREM 研究也支持上述观点，而在气相凝结 Pd 的早期研究（Wunderlich 等，1990）关于这点还不很明确。的确，纳米 Pd 的最新 X 射线研究结果（Eastman 等，1991；Fitzsimmons 等，1991）指出，过去认为与无序化有关的漫散射效应及 EXAFS 减弱的衍射强度可能有其它来源。

·p.600·

原子偏离正常点阵位置的弛豫，对刚压实的纳米材料来说，包括晶界孔洞及晶界交点上的原子，占有材料中原子总数的一个显著的百分比，在多种试验观察中可以预期见到“非点阵”式的组成。对这种弛豫现象敏感的方法有 EXAFS 及 Mössbauer 谱（Herr 等，1987；Haubold 等，1988，1989；Ramasamy 等，1991）。很清楚，需要作出对这种弛豫效应定量的理论预测，并与试验观察结果进行对照，以求确定是否有不曾预料的结构行为参与到纳米材料的晶界上（Siegel 及 Thomas，1991）。

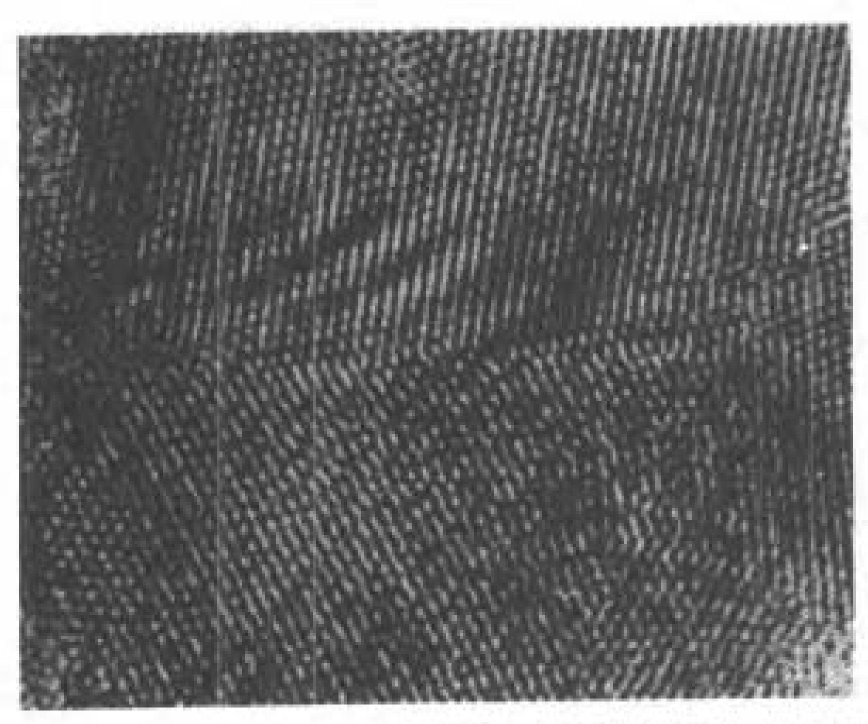


图 13-18 纳米 Pd 在图 13-3 所示区域晶界的高分辨透射电镜照片，放大倍率由（111）点阵条纹间距 0.225nm 表示（Thomas 等，1989，1990）

HREM 像模拟的例子示于图 13-19，表明如果存在平均数量大于 12%最近邻间距的原子无序位移，应该能够在已知相衬条件下用 HREM 观察到。试验见到的局部性衬度变化对纳米材料中界面处原子结构与粗晶材料可能截然不同的论点提出了疑义。这种截然不同的结构只可能产生在原子与多个界面交互作用的一些位置上。

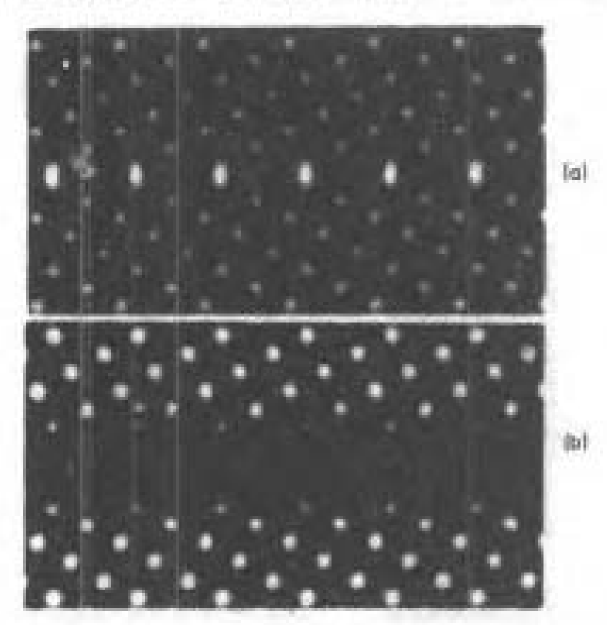



图 13-19 厚度 7.6nm 的 Pd 的 Σ5 对称 <001> 倾转晶界图像模拟结果。显微镜参量及成相条件与 HREM 组织观察时相同（Thomas 等，1989，1990）；(a) 没有原子位移的“完整”结构；(b) 最大位移达 0.25 倍最近邻原子间距时的晶界附近无序结构

由于用 HREM 观察到的原子位移要比迄今研究的纳米材料的晶粒直径还要小得多，原子弛豫应像在普通多晶体材料中那样以最邻近界面的影响为主。这也就说明了减薄

HREM 膜时去除被观察体积上部下部的晶粒对结构并无严重影响。最近关于 HREM 样品表面对晶界结构影响的计算（Mills 和 Daw，1990）进一步支持了上述观察结果的可靠性。的确，如图 13-3 及 13-18 所示，纳米材料的晶界表现出较低的能量，像由台阶连接的小平刻面所组成。这样的结构只有当团簇固结时发生原子局部移动使整个系统能量降至最低时才有可能。

·p.601·

这样的观察结果至少可导致两条结论：首先，在纳米材料中构成晶界体积的原子，在团簇固结时有足够的可动性以形成低能量的晶界结构；其次，在这种材料中虽然储存了不少能量但晶粒长大的局部驱动力相对较小。

### 13.3.2 稳定性鉴定

由原子团簇组装成的纳米材料在工艺上十分重要而学科上很有兴趣的一个方面，便是它们固有的阻止晶粒长大的稳定性。透射电镜测出的晶粒尺寸表明对高温是很不稳定的。如图 13-20 所示，图 13-9 上的晶粒尺寸分布给出的 12nm 的原始晶粒大小，直到在 $TiO_2$ 熔点 $T_m$ 的 40%—50%下退火时变化很小。这与早先研究过的纳米氧化物（Eastman 等，1989)或纳米金属（Hort，1986）的典型情况是一致的，其 Arrhenius 图示于图 13-21。对 $TiO_2$ 来说，只在 Ti 的扩散距离 $(D_{Ti}t)^{1/2}$ 与晶粒尺寸相当时，才能发生晶粒的迅速长大。在这种温度下，任何阻止晶粒长大的局部障碍都变得微不足道了。

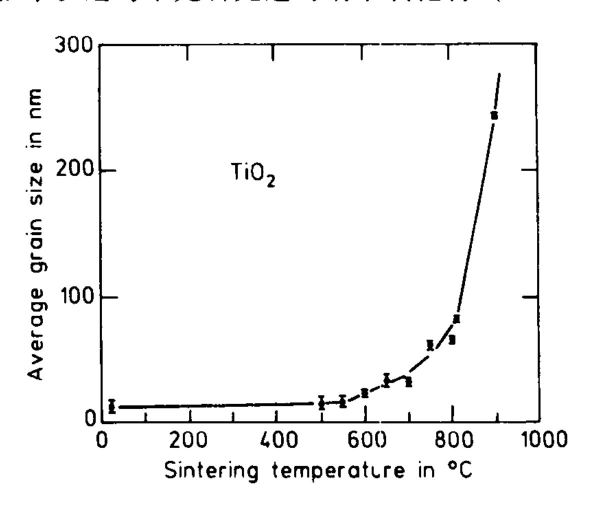



图 13-20 用透射电镜暗场像测出的压实到 1.4GPa 的纳米 $TiO_2$(金红石)样品平均晶粒尺寸随烧结温度而变化的情况(烧结时间均为 0.5h)(Siegel 等,1988)

在知道纳米材料晶粒尺寸分布，晶粒形貌和晶界结构之后，似乎晶粒长大的阻力主要来之于一种“挫败”（Siegel，1990b)。在团簇组装的纳米材料中，有较平直的晶界形貌（以及多重的晶界连接），通常所见的较窄的晶粒尺寸分布使得这种材料的结构在局部范围处于最低能量状态，从而难以摆脱出来。因此，它们与封闭胞泡沫结构相似，尽管储存表面能较大但仍处于稳定状态（实际上是深度介稳的）。在这种情况下，只有在扩散距离与晶粒尺寸可比或大于后者的温度下，例如上述纳米 $TiO_2$ 的情况，这种亚稳定性仍会通过快速晶粒长大使整体能量降低。

·p.602·

这种扩散控制的晶粒长大行为在图 13-21 上是很明显的。然而，这种高温限定行为的有效激活能只不过是 $9k_BT_m$，大约是自扩散激活能的一半。当样品中晶粒尺寸分布要宽得多时，可以见到这种挫败式晶粒长大行为的例外情况。这时，某些较大的晶粒吃掉较小的晶粒而得到长大，或者晶界被严重污染时，可使较小晶粒稳定到更高的温度。当然，可以通过适当添加微量元素或构成复合材料的方法有意地提高阻止晶粒长大的稳定性。最近有人提出（Hofler 及 Averback，1990），纳米陶瓷材料中的气孔能有助于提高抵

抗晶粒长大的稳定性。

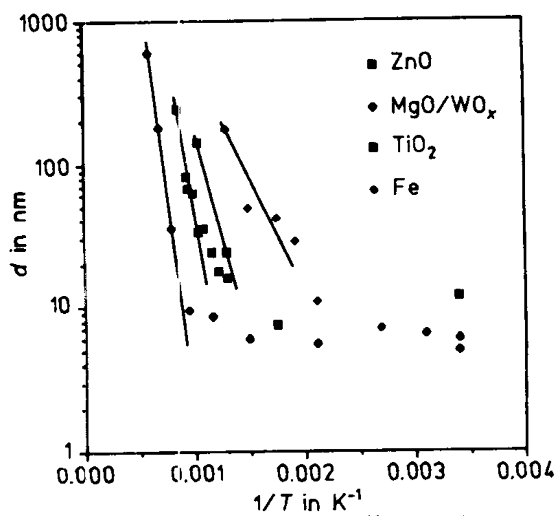



图 13-21 纳米 Fe（Hort，1986），$TiO_2$（Siegel 等，1988），$MgO/WO_X$（Eastmam 等，1989）及 ZnO（Eastman 等，1989）用透射电镜暗场像测出的平均晶粒尺寸的 Arrhenius 图。这些氧化物样品在每个温度下于空气中退火 0.5h，Fe 为真空退火 10h（Siegel，1990b）

# 13.4 性　　能

## 13.4.1 可烧结性与扩散

纳米材料有许多与通常粗晶材料不同而且常是大为改进了的性能。例如，纳米 $TiO_2$（金红石）与普通合成的粗晶金红石相比，在可烧结性及最终力学性能方面具有很大改进（Siegel 等，1988；Averback 等，1989；Hahn 等，1990a；Mayo 等，1990）。原始平均晶粒尺寸为 12nm 的纳米 $TiO_2$（Siegel 等，1988）在常压下烧结的温度要比通常粗晶金红石低 400--600℃，并且不需要压紧或常用的聚乙烯醇等助烧剂。这种情况示于图 13-22。
·p.603·

最近，Hahn 等（1990a）指出，在压力（1GPa）下烧结纳米材料，或加入合适的添加剂（如 Y），能进一步降低烧结温度以便很好地抑制晶粒长大（图 13-23）。在纳米 $TiO_2$ 上得到的断裂指标（Li 等，1988；Averback 等，1989；Hofler 和 Averback，1990）与普通金红石一样好（有些方面还有改进）。超细晶的纳米陶瓷，具有干净的团簇表面及较高的晶界纯净度，能比普通粗晶陶瓷在低得多的温度下烧结，可能已不再是令人惊讶的事情。然而，它们在烧结完全致密之后仍能保持超细晶粒尺寸并且继续显示优异的力学性能却是独一无二的。
·p.604·

正电子湮没谱学（PAS）是研究含有超细气孔刚固结好的纳米压实体的一种有用工具（Schaefer 等，1987，1988；Siegel 等，1988）。这种用 PAS 测得的气孔率随烧结温度而变化的情况能够观察去除孔隙后的压实程度。图 13-24 及 13-25 给出了跟踪纳米 $TiO_2$ 烧结行为的 PAS 寿命试验结果的一个例子（Siegel 等，1988）。图 13-24 上的正电子寿命谱表明陷入孔穴的正电子特有的长尾巴，直到 500℃以上的退火能显著减小纳米 $TiO_2$ 中

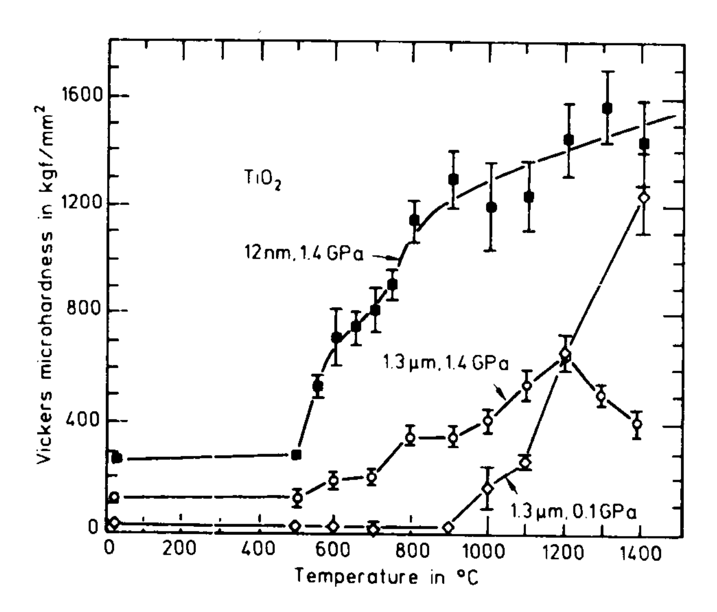



图 13-22 （金红石）室温维氏硬度随 0.5h 烧结温度升高而变化的情况。1.4GPa 下固结的原始平均尺寸为 12nm 的纳米样品（■）与原始平均晶粒尺寸为 1.3μm 的 0.1GPa 固结粗晶样品用聚乙烯醇助烧（◇）或 1.4GPa 固结粗晶样品不用聚乙烯醇助烧（○）时的比较（Siegel 等，1988）

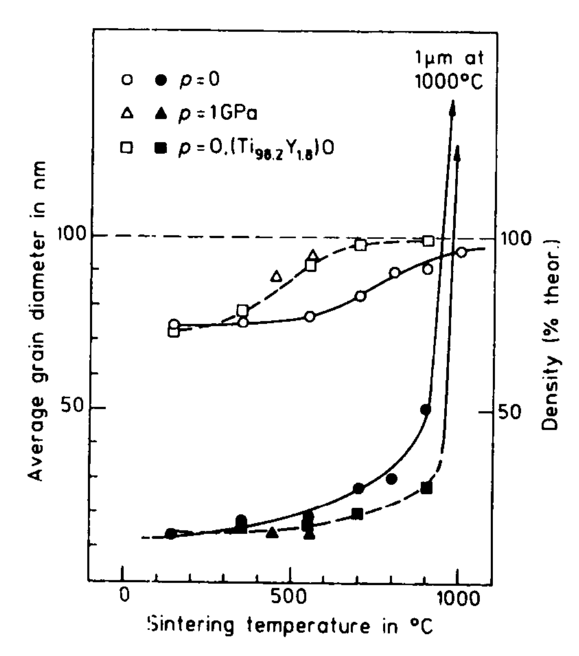



图 13-23 纳米 $TiO_2$ 的密度（△□○）及晶粒尺寸（▲■●）随烧结温度的变化。图上数据为空气中压力烧结或加有 Y 的情况（Averback 等，1989）

的气孔率。在图 13-25 所示的重叠的数据中，对应纳米样品陷入孔穴状态的正电子的湮没寿命（$\tau_2$）的强度（$I_2$）在 500℃以上退火时急剧下降，这是由于这种超细晶陶瓷致密化所造成的，尽管直到 800℃以上时尚未见到晶粒的迅速长大。此外，$\tau_2$ 随烧结温度的变化表明伴随致密化存在着孔穴尺寸的再分布。在较粗晶粒的样品中也观察到了类似的情况，但如所预料的那样，在这些样品中致密化进展得要慢得多，而且由于 $\tau_2$ 值较大而孔穴尺寸较大。图 13-26 所示的 Hahn 等（1990a）的工作表明，孔穴或孔洞尺寸的

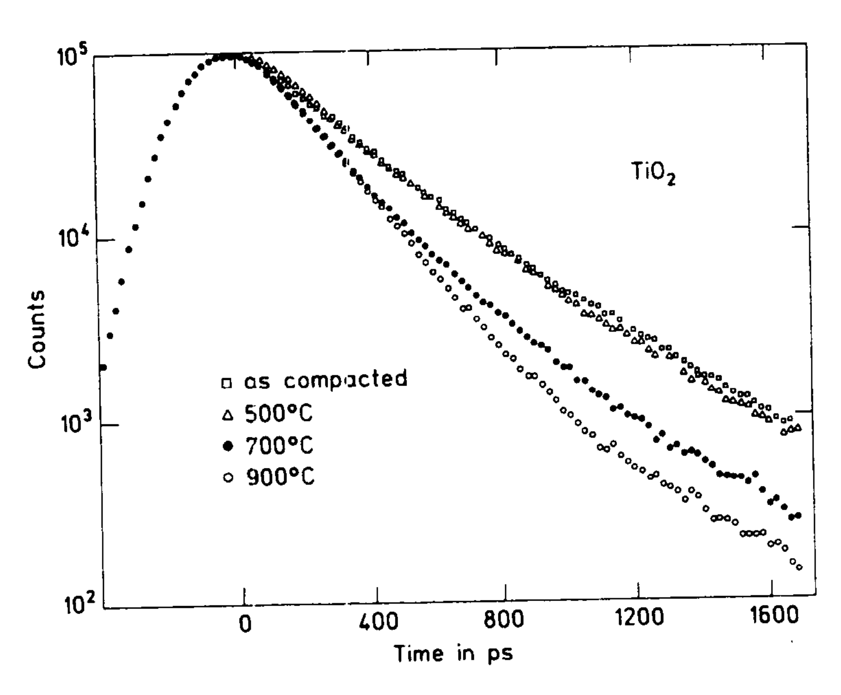



图 13-24　纳米 $TiO_2$ 的正电子湮没寿命谱随烧结温度而变化的情况。烧结退火的时间均为 0.5h（在空气中）。(Siegel, 1988)

再分布可用 BET（Brunaner，Emmett，Teller）测量来监控。

曾经用小角度中子散射法（SANS）研究了新压实状态的纳米 $TiO_2$ 随在空气中的烧结温度而变化的情况（Epperson 等，1989）（参看第 2 卷第 22 章）。用 SANS 还可进一步获取有关纳米晶界性质的信息，特别是相对于晶粒密度的平均晶界密度（Epperson 等，1989，1990；Jorra 等，1989）。这种方法还可给出孔穴存在（或气孔率）的可靠信息以及烧结中孔穴消失的情况。纳米 $TiO_2$ 在 550℃下随烧结时间而变化的数据分散情况示于图 13-27。SANS 数据的最大熵分析结果示于图 13-28，图上还证明了对应不同烧结时间的分散中心尺寸的分布曲线，至少在这些分布曲线上的第一个峰值看来是由孔穴引起的。这些孔穴的存在，已被 PAS（Schaefer 等，1987；Siegel 等，1988）清楚地展示过，能够减小从 SANS 数据导出的平均晶界密度，还可能引起有关孔穴结构的错误的结论。由 SANS 数据导出的纳米 $TiO_2$ 及 Pd 中较低的晶界密度（Epperson 等，1989，1990；Jorra 等，1989）便可能部分地是由样品气孔率所引起的。对这些效应尚不能清晰地加以区分，但在实验结果与理论之间做出令人信服的比较之前需要区分清楚。

·p.606·

纳米材料中可能对蠕变与超塑性等力学性能以及电学性质带来显著影响的原子扩散是进行得很快的。在新压实状态纳米金属及陶瓷材料中的自扩散及杂质扩散的测量结果（Horvath 等，1987；Horvath，1989；Hahn 等，1989；Averback 等，1989；Schumacher 等，1989）表明，在这些材料中原子的迁移要比在粗晶的多晶材料中快几个数量级。然而，在新压实的纳米材料中，很快的扩散与这种材料中界面的多孔性有内在联系。图 13-29 及 13-30 所示晶粒尺寸约 12nm 的纳米 $TiO_2$ 在压力烧结前后 Hf 的扩散的比较表明，将样品烧结到最大密度时，能使扩散数据减小到常见的水平（Averback 等，1989）。尽管如此，在较低温度下对纳米材料进行有效的掺杂，通过沿随处可见的晶界网络的快速扩散

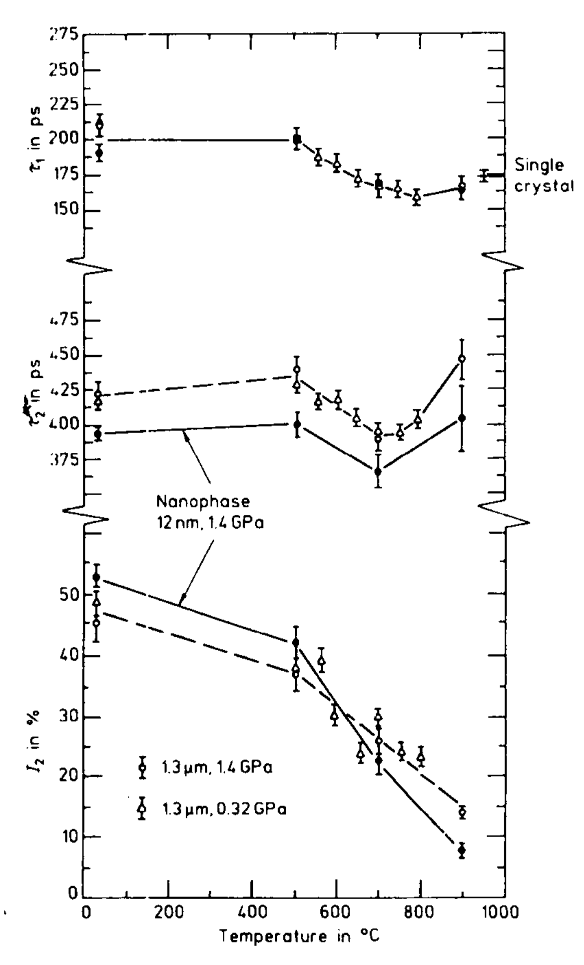



图 13-25 三种 $TiO_2$ 样品作为正电子湮没数据的两个寿命分布（$\tau_1$，$\tau_2$）随烧结温度而变化的情况。1.4GPa 下压实的晶粒尺寸为 12nm 的纳米样品（●）与 1.4GPa 下压实的晶粒尺寸为 1.3μm 的样品（○）及 0.32GPa 下压实的商用粉末（Δ）相比较。PAS 数据取于室温，没有使用助烧剂（Siegel 等，1988）

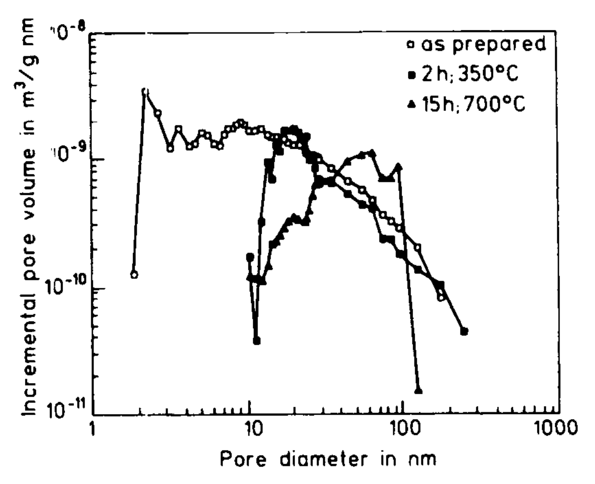



图 13-26 新制备状态的纳米 $TiO_2$（150℃，2GPa 下压实 2h）在常压，350℃及 700℃空气中烧结后的孔穴尺寸分布曲线（Hahn 等，1990a）

及很短的扩散路径进入晶内，以合成具有特定的光学、电学及力学性能的材料。

·p.607·

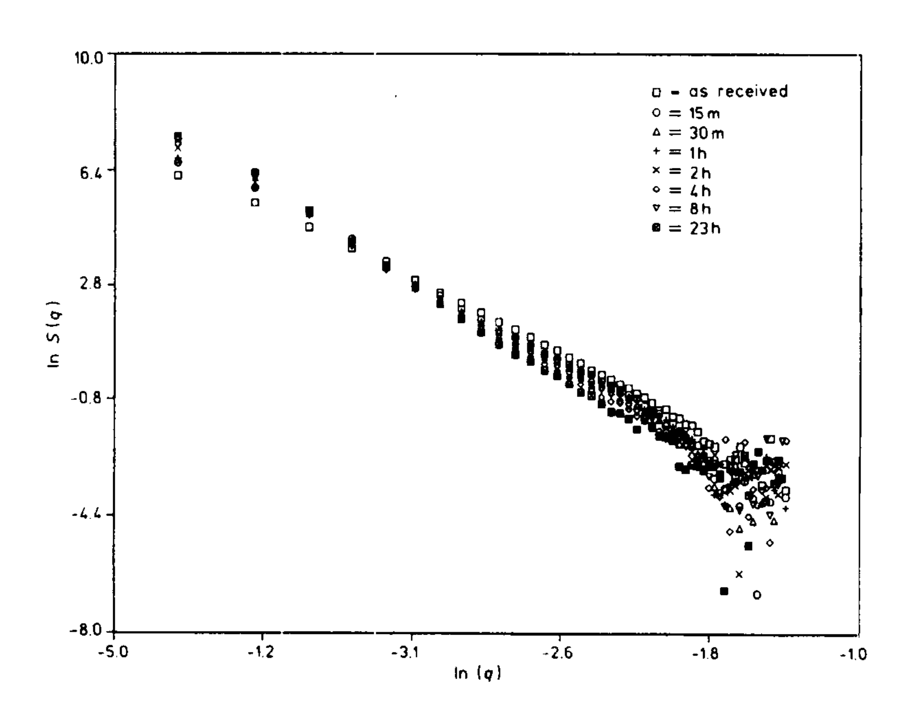



图 13-27 新压实的纳米 $TiO_2$ 及在空气中于 350℃烧结不同时间后的绝对 SANS 强度 $S(Q)$ 随动量传递 $Q=(4\pi/\lambda)\sin\theta$ 而变化的情况（Epperson 等，1989）

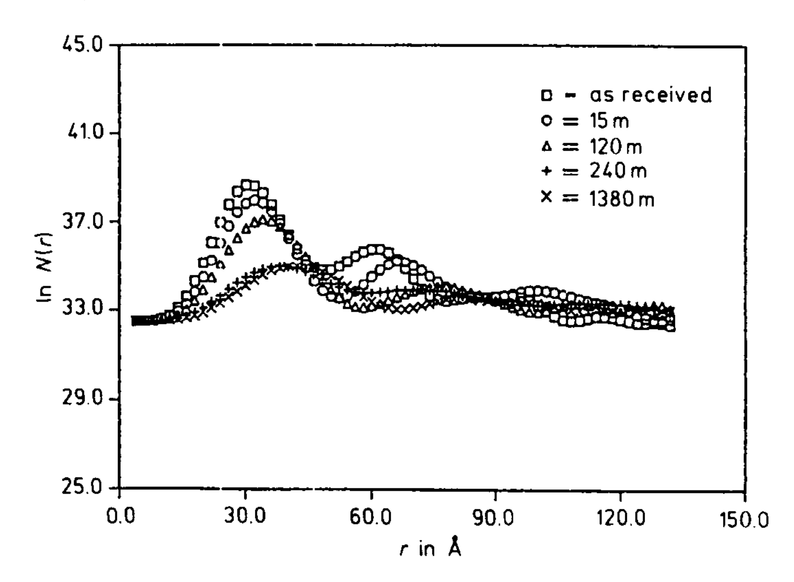



图 13-28 图 13-27 所示 550℃空气烧结不同时间的纳米 $TiO_2$ 压实块的 SANS 数据最大熵分析后所得的分散性尺寸分布曲线 $N(r)$ 半对数坐标图（Epperson 等，1990）

### 13.4.2 电学性质

关于纳米材料电学性质的研究到目前为止还很少。然而，图 13-31 所示的结果表明，还是有令人感兴趣的前景的。纳米 $TiO_2$ 以表面扩散方式得到大约 1%Pt 的掺杂。在 500℃空气中退火 4h 后，测定了样品的交流电导率随温度的变化情况。图 13-31 所示强烈非线性的、可逆的电响应主要是由掺杂到这种宽能带间隙（3.2eV）半导体中的 Pt 所

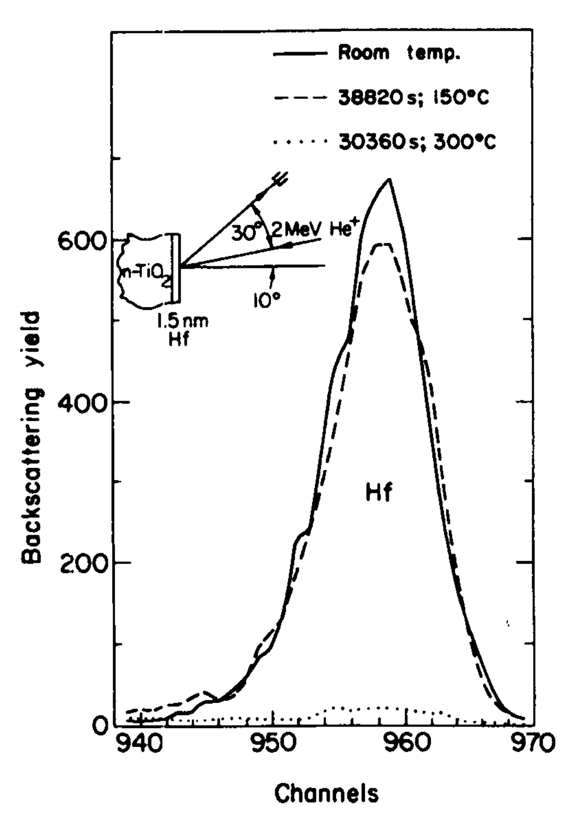



图 13-29 用卢瑟福背散射法测定的纳米 $TiO_2$ 中 Hf 的扩散图。纳米 $TiO_2$ 经 100℃空气烧结然后将 Hf 沉积到样品表面上（Hahnt 等，1989）

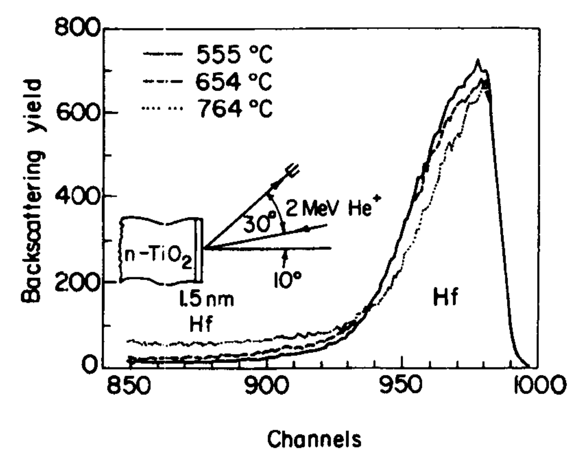



图 13-30 用卢瑟福背散射法测定的纳米 $TiO_2$ 中 Hf 的扩散图。纳米 $TiO_2$ 在 550℃，1GPa 压力烧结然后将 Hf 沉积到样品表面上（Averback 等，1989）

引起的。这就提示我们，纳米电陶瓷相当容易的掺杂将来能导致相当宽广的、令人感兴趣的半导体器件的应用。然而，在此领域有待进行大量的工作。

### 13.4.3 力学行为

#### 13.4.3.1 纳米陶瓷的力学行为

已经见到，纳米陶瓷是容易制成的，用样品压实法（Siegel 等，1988）或变形法

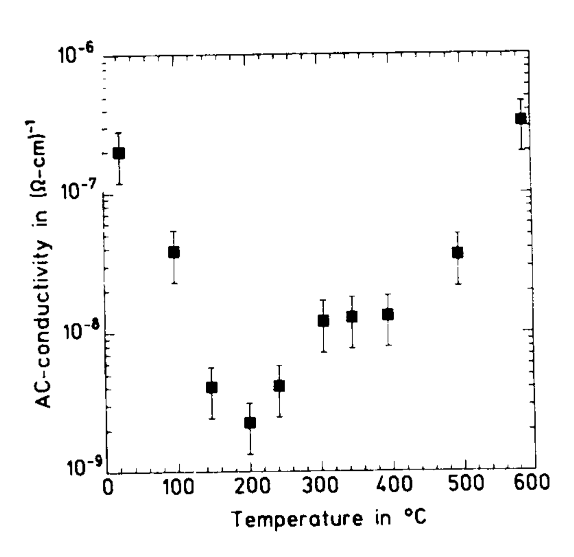



图 13-31 掺杂 Pt 的纳米 $TiO_2$ 的交流电导率随温度的变化情况。样品于测定电导率前在 500℃下预退火 4h。电响应随温度而可逆变化（Narayanasamy，Eastman 及 Siegel 的未发表试验结果）

（Karch 等，1987；Karch 及 Birringer，1990）都展示得很清楚，然而对纳米陶瓷是延性的这一点却是刚刚开始认识。纳米 $TiO_2$（Mayo 等，1990）及纳米 ZnO（Mayo 等，1991）的纳米压头测试最近展示了如图 13-32 所示的随颗粒尺寸减小应变速率敏感性急剧增大的

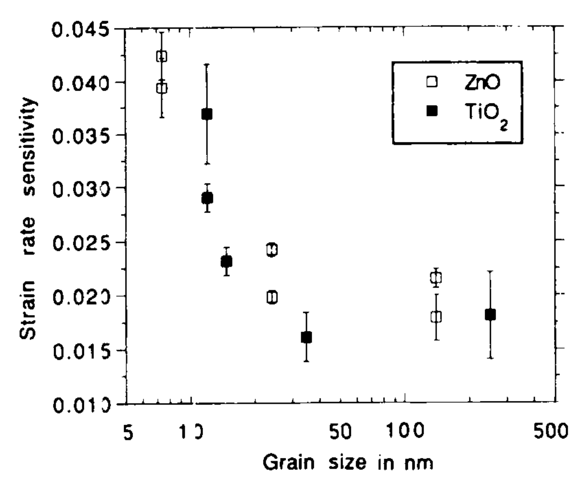



图 13-32 纳米 $TiO_2$（Mayo 等，1990）及 ZnO（Mayo 等，1991）压室温下的应变速率敏感性随颗粒尺寸的变化情况。应变速率敏感性是用纳米压实法（Mayo 等，1990）测定的，颗粒尺寸是用电子显微镜暗场像法测定的（Siegel，1991）

情况。由于这种对颗粒尺寸强烈的依赖性是在孔隙率变化不大的一系列样品中发现的，从而说明了超细颗粒陶瓷的一种内在的性质。迄今研究的最小颗粒（纳米 $TiO_2$ 为 12nm，纳米 ZnO 为 7nm）的应变速率敏感性的数值（$m$）能够表示这些纳米陶瓷的延性行为，还有当颗粒尺寸更小时在较高温度下提高延性的巨大潜力。上述研究中测出的最大应变速率敏感性约为 0.04，是 Pb 在室温下应变速率敏感性的 1/4。然而，目前尚未观察到纳米材料在室温下的超塑性，所对应的 $m$ 值比已经见到的最大值要大一个数量级（参见第 6 卷第 9 章）。尽管如此，早已清楚，在较小颗粒尺寸及较高温度下是能够观察到

这些材料的超塑性的。

·p.608·

将纳米陶瓷通过塑性变形制成近终形状尺寸的可能性正在变为现实。Karch 及 Birringer（1990）最近报道纳米 $TiO_2$ 在低于 900℃下可以很好地塑变成所需的形状，同时还可将断裂韧性提高大约一倍。从 Hahn 等的工作（1990b）中抽出的图 13-33 表示出纳米 $TiO_2$ 在较高温度（大约 800℃）下经受大量塑变而不开裂的能力。这种纳米陶瓷另一种特性便是可用普通刀具进行加工，如图 13-34 所示。这种材料在未压实前只有 75%的密度值时可在不添加助烧剂的情况下烧结到 100%的密度而无收缩。

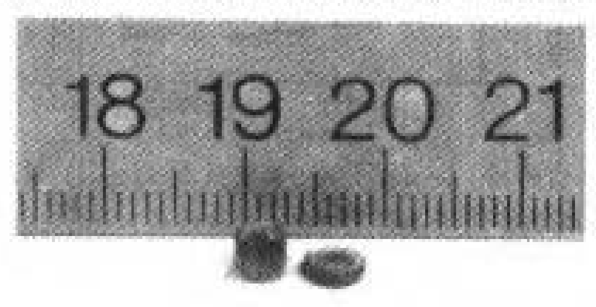



图 13-33　纳米 $TiO_2$ 样品在 810℃，15h 压制前后的情况。总真应变值高达 0.6 表明在大约熔点一半（830℃）的温度下由原始高度 3.5mm 压到 2mm。颗粒尺寸由 40—50nm 增大到 1μm。尺上的小格代表 mm（Hahn 等，1990b）

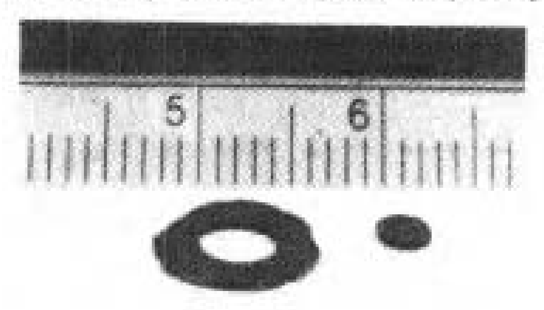



图 13-34　从平均颗粒尺寸为 12nm 的纳米 $TiO_2$ 样品上钻下来的一个中心饼，尺上的小格代表 mm（Narayanasamy，Eastman 及 Siegel 未发表试验结果）

·p.609·

13.4.3.2　纳米金属的力学行为

纳米金属减小晶粒尺寸时最重要的力学性能的变化便是强度的明显提高。固结态的纳米氧化物，由于虽有极细的颗粒但孔隙率较大而显微硬度值比完全压实后低。纳米金属的情况则大不相同。图 13-35、13-36 及 13-37 表示了纳米 Pd、Cu 及其粗晶同类物最近的显微硬度与应力-应变曲线测定结果（Nieman 等，1989，1990，1991）。固结态的 Pd 样品，晶粒尺寸为 5—10nm，要比粗晶 Pd（约 100μm）的硬度高约 600%（图 13-35），屈服强度 $\sigma_y$ 也要高出许多（图 13-37）。在纳米 Cu 上也观察到类似的结果（图 13-36）。如图 13-35 所示，室温下纳米 Pd 的硬度在大约 50%熔点温度退火后下降得很少。与第

13.3.2节中讨论的这种材料具有较大的晶粒尺寸不稳定性是一致的。

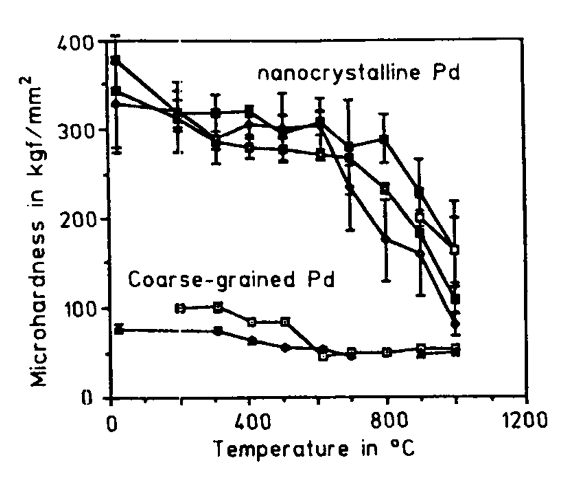



图 13-35 三种纳米 Pd（5—10nm）和一种粗晶 Pd（100μm）样品的室温显微硬度与退火温度的关系。所有样品均在 0.16Pa 的真空中退火 100min（Nieman 等，1989）

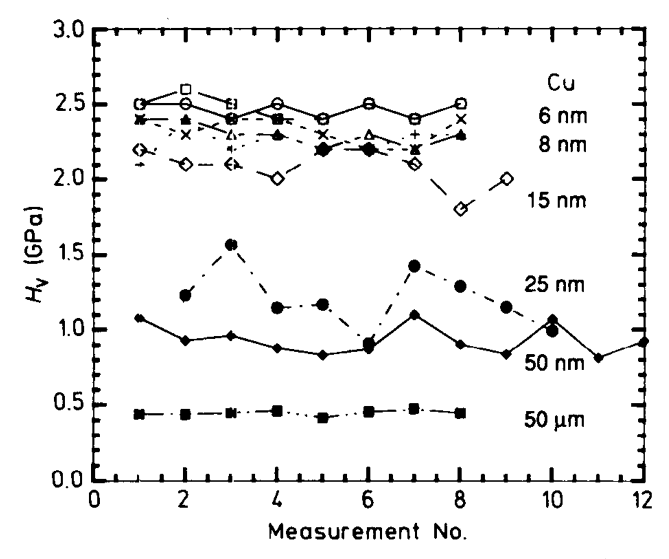



图 13-36 晶粒尺寸为 6—50nm 的几种纳米 Cu 样品截面不同位置上的 Vickers 显微硬度值与晶粒尺寸为 50μm 的退火态普通 Cu 样品的比较（Nieman 等，1991）

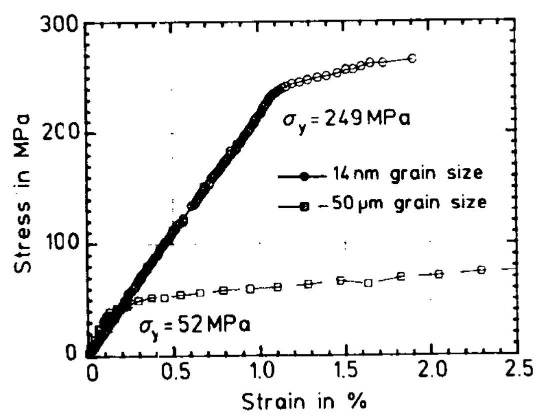



图 13-37 纳米（14nm）Pd 样品的应力-应变曲线与粗晶（50μm）Pd 样品的比较。应变速率 $\dot{\varepsilon} \approx 2\times10^{-5}s^{-1}$（Nieman 等，1990）

·p.610·

用机械研磨法制备的纳米金属及合金同样也显示出强度的提高。例如，Koch 及其同事（Jang 和 Koch，1990；Koch 和 Cho，1991）发现纳米 Fe 的硬度可提高 4—5 倍，$Nb_3Sn$ 晶粒尺寸由 100nm 减小到 6nm 时硬度可提高 1.2 倍。另一方面，Chockshi 等（1989）在团簇组装的 Cu 及 Pd 上却报道了在纳米范围内减小晶粒时伴有明显软化的现象。

超细晶粒纳米金属强度的提高，虽然与在粗晶材料上见到的晶粒细化时的 Hall-Petch 强化现象相似，但却是由根本不同的机制所引起的。除其它条件外，这里的晶粒尺寸都小于为开动 Frank-Read 位错源所需的临界弓出长度，同时也小于塞积群中的位错间距。纳米金属强度提高的机制应能明显地与这些材料中晶粒尺寸的等级相适应。看来，当晶粒尺寸的等级减小时，微变形机制或路径的逐渐接近，使容易的路径（像从 Frank-Read 源产生位错那样）在足够小的晶粒尺寸处冻结起来，较难的路径成为变形所必需通过的。

纳米材料中较快的原子扩散，同纳米级的晶粒尺寸一起，导致蠕变易于发生，即使在室温下也是如此（Karch 等，1987）。然而，最近完成的纳米 Pd 及 Cu 的恒应力蠕变试验（Nieman 等，1990，1991）表明，室温下观察到的蠕变速率要比用 Coble 蠕变模型预测的至少要小三个数量级。在这个模型中，蠕变速率随 $D_b/d^3$ 而变化，其中 $D_b$ 是晶界扩散系数，$d$ 是平均晶粒尺寸。这样大的蠕变阻力还须在高温下进行测定。

在纳米 $TiO_2$ 及 ZnO 上发现的室温下较大的应变速率敏感性（Nayo 等，1990，1991），看来是由这种材料增大了的晶界滑移所引起的。后者得助于孔隙率的存在，超细晶粒尺寸，还可能有快速扩散。另一方面，纳米金属较高的强度表明，位错的产生以及位错的可动性在超细晶粒金属中都是相当困难的。因此，纳米金属的高强度及纳米陶瓷的高塑性表明了这两类材料当晶粒尺寸进入纳米范围时力学响应的会聚性。在这种情况下，晶界滑移机制，伴随有近程扩散促成的调节作用，将会愈来愈多地支配着纳米材料的变形过程。许多纳米材料，包括金属及合金，金属间化合物，陶瓷，甚至半导体，都能产生超塑性。由此可知，很宽范围材料的大变形量或超塑变形的近终形状尺寸成型工艺是可能达到的。

## 13.5 未来发展方向

·p.611·

我们现在刚刚开始利用组装原子团簇的办法合成纳米材料。从已经积累的很有限的知识的基础上来看，将来这些材料还是很有希望的。迄今获得的团簇尺寸表明，在团簇组装材料中，较高的反应能力及较小的扩散距离对其加工特征会产生重大影响。这些特征会进一步加强，因为将会有大量的尺寸更小，尺寸分布更为均匀的团簇，使其成为可用的材料。

纳米材料沿晶界网络较大的扩散能力，以及只需几次原子跳跃便可将晶界与晶内分开，能使这些材料具有良好的掺杂效果。例如，纳米绝缘子及纳米半导体，可在较低温度下易于进行有效的掺杂，使得引入的杂质等级适于进入能带间隙，借以控制其电学及

光学性质。此外，通过团簇组装方法制备完全致密的，具有高塑性可塑变的超细颗粒纳米陶瓷，能在很宽的应用范围内从工艺上引起很大的震动。纳米陶瓷超精复杂制件的最终形状尺寸成型看来是有可能的。对颗粒长大的连续控制可用来更改这些陶瓷随颗粒尺寸而变化的性质。

团簇组装纳米材料的研究目前还只是在极少的实验室中进行，而且还有大量的工作要做。对这类界面材料结构的了解还正在不断发展，一系列很有兴趣的性质正在被揭示。可以预料，无数个原子及电子结构与性质之间关系的规律很快就会弄清楚，而这些规律将会导致一种新的材料科学。为达到此目的，对这些材料中既有很大体积分量而又对性质有巨大影响的晶界及界面的局部结构，必须有更多的了解。最近在这个领域已有相当大的进步，将来仍须工作，以期完全了解在纳米材料中，哪些界面特征及界面性质是最重要的，哪些只是因体积分量很大而能被观察到，但却只标志着界面的存在而已。在这方面，应该阐明原子尺度的孔隙率的贡献。除掉孔隙，纳米材料便能提供研究内部界面性质的一种均匀的环境。

最后，需要能够合成更宽范围的纳米材料，包括金属、合金、陶瓷、半导体及复合材料。还有，这些新材料电学、光学、磁学及力学性质的大量测试方法无疑将会有助于了解团簇组装的纳米材料能对材料加工工艺带来多么巨大的震动。

·p.612·

## 13.6 致　　谢

本项工作得到了美国能源部 BES-Materials Science 的资助，合同号为 W-31-109-Eng-38，作者感谢他在 Argonne 国家实验室及其它地方的许多合作者，没有他们的努力和贡献本文是不能完成的。

## 13.7 参考文献

Andres, R. P., Averback, R. S., Brown, W. L., Brus, L. E., Goddard Ⅲ, W. A., Kaldor, A., Louie, S. G., Moskovits, M., Peercy, P. S., Riley, S. J., Siegel, R. W., Spaepen, F., Wang, Y. (1989), *J. Mater. Res.* 4, 704.

Averback, R. S., Hahn, H., Höfler, H. J. Logas, J. L., Chen, T. C. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 153, 3.

Baba, K., Shohata, N., Yonezawa, M. (1989), *Appl. Phys. Lett.* 54, 2309.

Berkowitz. A. E., Walter, J. L. (1987), *J. Mater. Res.* 2, 277.

Birringer, R., Gleiter, H. (1988), in: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, Suppl. Vol. 1: Cahn, R. W. (Ed.), Oxford: Pergamon Press, p. 339.

Birringer, R., Gleiter, H., Klein, H.-P., Marquardt, P. (1984), *Phys. Lett.* 102A, 365.

Birringer, R., Herr, U., Gleiter, H. (1986), *Suppl. Trans. Jpn. Inst. Met.* 27, 43.

Blander, M., Abdel-Gawad, M. (1969), *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 701.

Blander, M., Katz. J. L. (1967), *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1025.

Bowles, R. S., Kolstad, J. J., Calo, J. M., Andres, R. P. (1981), *Surface Science* 106, 117.

Chokshi, A. H., Rosen, A., Karch, J., Gleiter, H. (1989), *Scripta Metall.* 23, 1679.

Chow, G. M., Holtz, R. L., Pattnaik, A., Edelstein, A. S., Schlesinger, T. E., Cammerata, R. C. (1990), *Appl. Phys. Lett.* 56, 1853.

Eastman, J.A., Liao, Y.X., Narayanasamy, A., Siegel, R.W. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 155, 255.

Eastman, J.A., Fitzsimmons, M.R., Müller-Stach, M., Wallner, G., Elam, W.T. (1991), *Scripta Metall. et Mater.*, in press.

Epperson, J. E., Siegel, R. W., White, J. W., Klippert, T. E., Narayanasamy, A., Eastman, J. A., Trouw, F. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 132, 15.

Epperson, J.E., Siegel, R.W., White J.W., Eastman, J.A., Liao, Y.X., Narayanasamy, A. (1990), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 166, 87.

Fitzsimmons, M. R., Eastman, J. A., Müller-Stach, M., Wallner, G. (1991), *Phys. Rev. B*, in press.

Ganapathi, S. K., Rigney, D. A. (1990), *Scripta Metall. et Mater*, 24, 1675.

Gleiter, H. (1981), In: *Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures*: Hansen, N., Horsewell, A., Leffers, T., Lilholt, H. (Eds.). Roskilde, Denmark: Risø National Laboratory, p. 15.

Gleiter, H. (1990), *Progress in Materials Science* 33, 223.

Granqvist, C. G., Buhrman, R. A. (1976), *J Appl. Phys.* 47, 2200.

Grossman, L. (1972), *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 597.

Günther, B., Kumpmann, A. (1991), *Acta Metall. et Mater.*, in press.

Hahn, H., Averback, R. S. (1990), *J. Appl. Phys.* 67, 1113.

Hahn, H., Averback, R. S. (1991), *J. Amer. Ceram. Soc.*, to be published.

Hahn, H., Eastman, J. A., Siegel, R. W. (1988), In: *Ceramic Transactions, Ceramic Powder Science*, Vol. 1, Part B: Messing, G. L., Fuller, E. R. Jr., Hausner, H. (Eds.), Westerville: American Ceramic Society, p. 1115.

Hahn, H., Höfler, H. J., Averback, R. S. (1989), *Defect and Diffusion Forum* 66—69, 549.

Hahn, H., Logas, J., Averback, R. S. (1990a), *J. Mater. Res.* 5, 609.

Hahn, H., Logas, J., Höfler, H. J., Kurath, P., Averback, R. S. (1990b), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 196, 71.

Haubold, T., Birringer, R., Lengeler, B., Gleiter, H. (1988), *J. Less-Common Metals* 145, 557.

Haubold, T., Birringer, R., Lengeler, B., Gleiter, H. (1989), *Phys. Lett. A* 135, 461.

Hayashi, C. (1987), *J. Vac. Sci. Technol. A* 5, 1375.

Hellstern, E., Fecht, H. J., Fu, Z. Johnson, W. L. (1989), *J. Appl. Phys.* 65, 305.

Herr, U., Jing, J., Birringer, R., Gonser, U., Gleiter, H. (1987), *Appl. Phys. Lett.* 50, 472.

Höfler, H. J., Averback, R. S. (1990), *Scripta Metall. et Mater.* 24, 2401

Hort, E. (1986), Diploma Thesis, Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

Horváth, J., Birringer, R., Gleiter, H. (1987). *Solid State Commun.* 62, 319.

Horváth, J. (1989), *Defect and Diffusion Forum* 66—69, 207.

Iwama, S., Hayakawa, K. (1985), *Surface Sci.* 156, 85.

Iwama, S., Shichi, E., Sahashi, T. (1973), *Jon. J. Appl. Phys.* 12, 1531.

Iwama, S., Hayakawa. K., Arizumi, T. (1982), *J. Cryst. Growth* 56, 265.

Iwama, S., Hayakawa. K., Arizumi, T. (1984), *J. Cryst. Growth* 66, 189.

Jang, J. S. C., Koch. C. C. (1990), *Scripta Metall. et Mater.* 24, 1599.

Jorra, E., Franz, H., Peisl, J., Wallner, G., Petry, W., Birringer, R., Gleiter, H., Haubold. T. (1989). *Phil. Mag. B*60. 159.

Karch, J., Birringer, R. (1990), *Ceramics International* 16, 291.

Karch, J., Birringer. R., Gleiter, H. (1987), *Nature* 330, 556.

Kear, B. H., Cross, L. E., Keem, J. E., Siegel, R. W., Spaepen, F., Taylor, K. C., Thomas, E. L., Tu, K.-N. (1989), *Research Opportunities for Materials with Ultrafine Microstructures*. Washington, DC: National Academy, Vol. NMAB-454.

Kimoto, K., Kamiya, Y., Nonoyama, M., Uyeda, R. (1963), *Jpn. J. Appl. Phys.* 2, 702.

Koch, C. C., Cho, Y. S. (1991), *Scripta Metall. et Mater.*, in press.

Li, Z., Ramasamy, S., Hahn, H., Siegel, R. W. (1988), *Mater. Lett.* 6, 195.

Luton, M.J., Janath, C.S., Disko, M.M., Matras, S., Vallone, J. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 132, 79.

Matsunawa, A., Katayama, S. (1985), In: *Laser Welding, Machining and Materials Processing. Proc. ICALEO'85*: Albright, C. (Ed.), IFS Publ. Ltd., p. 205.

Mayo, M. J., Siegel, R. W., Narayanasamy, A., Nix, W. D. (1990), *J. Mater. Res.* 5, 1073.

Mayo, M. J., Siegel, R. W., Liao, Y. X, Nix, W. D. (1991), *J. Mater. Res.*, to be published.

Melendres, C. A., Narayanasamy, A., Maroni, V. A., Siegel, R. W. (1989), *J. Mater. Res.* 4, 1246.

Mills, M. J., Daw, M. S. (1990), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 183, 15.

Nieman, G. W., Weertman, J. R., Siegel, R. W. (1989), *Scripta Metall.* 23, 2013.

Nieman, G. W., Weertman, J. R., Siegel, R. W. (1990), *Scripta Metall, et Mater.* 24, 145.

Nieman, G. W., Weertman, J. R., Siegel, R. W. (1991), *J. Mater. Res.* 6, 1012.

Oda, M., Fuchita, E., Tsuneizumi, M., Kashu, S., Hayashi, C. (1991), *Scripta Metall. et Mater.*, in press.

Oya, H., Ichihashi, T., Wada, N. (1982), *Jpn. J. Appl. Phys.* 21, 554.

Parker, J. C., Siegel, R. W. (1990a), *J. Mater, Res.* 5, 1246.

Parker, J. C., Siegel, R. W. (1990b), *Appl. Phys. Lett.* 57, 943.

Phillpot, S. R., Wolf, D., Yip, S. (1990), *MRS Bulletin XV* (10), 38.

Ramachandra, A., Vaziri, M., Andres, R. P. (1991), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 206. in press.

Ramasamy, S., Jiang, J., Gleiter, H., Birringer, R., Gonser, U. (1991), *Solid State Commun.*, in press.

Schaefer, H. E., Würschum, R., Scheytt, M., Birringer, R., Gleiter, H. (1987), *Mater. Sci. Forum* 15—18, 955.

Schaefer, H. -E., Würschum, R., Birringer, R., Gleiter, H. (1988), *Phys. Rev. B*38, 9545.

Schumacher, S., Birringer, R., Straub, R., Gleiter, H. (1989), *Acta Metall.* 37, 2485.

Siegel, R. W. (1990a), *MRS Bulletin XV* (10), 60.

Siegel, R. W. (1990b), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 196. 59.

Siegel, R. W. (1991), *Ann. Rev. Mater. Sci.* 21, 559.

Siegel, R. W., Eastman, J. A. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, 132, 3.

Siegel, R. W., Hahn, H. (1987), in: *Current Trends in the Physics of Materials*: Yussouff, M. (Ed.). Singapore: World Scientific Publ. Co., p. 403.

Siegel, R. W., Thomas, G. J (1991), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 209, 15.

Siegel, R. W., Ramasamy, S., Hahn, H., Li, Z., Lu, T., Gronsky, R. (1988), *J. Mater. Res.* 3, 1367.

Thölén; A R. (1979), *Acta Metall.* 27, 1765.

Thomas, G. J., Siegel, R. W., Eastman, J. A. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 153, 13.

Thomas, G. J., Siegel, R. W., Eastman, J. A. (1990), *Scripta Metall. et Mater.* 24, 201.

Thomas, G. J., Siegel, R. W. (1991), *J. Mater. Res.*, to be published.

Trudeau, M. L., Dussault, D., Van Neste, A., Schultz, R. (1990), *Phys. Rev. Lett.* 64, 99.

Trudeau, M. L., Van Neste, A., Schultz, R. (1991), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 206. in press.

Uda, M. (1991), *Acta Metall. et Mater.*, in press.

Wolf, D., Lutsko, J. F. (1988), *Phys. Rev. Lett.* 60, 1170.

Wunderlich, W., Ishida, Y., Maurer, R. (1990), *Scripta Metall. et Mater.* 24, 403.

Yatsuya, S., Yamauchi, K., Kamakura, T., Yanagada, H., Wakaiyama, H., Mihama, K. (1985), *Surface Sci.* 156. 1011.

Yatsuya, S., Kamakura, T., Yamauchi, K., Mihama, K. (1986), *Jpn. J. Appl. Phys.* 25, *Part* 2, L 42.

Zhu, X., Birringer, R., Herr, U. Gleiter, H. (1987), *Phys, Rev. B*35, 9085.

## 一般阅读资料


Andres, R. P., Averback, R. S., Brown, W. L., Brus, L. E., Goddard Ⅲ, W. A., Kaldor, A., Louie, S. G., Moskovits. M., Peercy, P. S., Riley, S. ..., Siegel. R. W., Spaepen, F., Wang, Y. (1989), "Clusters and Cluster-Assembled Materials", *J. Mater. Res.* 4, 704.

Averback, R. S., Nelson, D. L., Bernholc, J. (Eds.), (1991), "Clusters and Cluster-Assembled Materials", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 206.

Birringer, R., Herr, U., Gleiter, H. (1986), "Nanocrystalline Materials-a First Report", *Suppl. Trans. Jpn. Inst. Met.* 27, 43.

Birringer, R., Gleiter, H. (1988), "Nanocrystalline Materials," in: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, Suppl. Vol. 1: Cahn R. W. (Ed.), Oxford: Pergamon Press. p. 339.

Gleiter, H. (1990), "Nanocrystalline Materials". *Prog. Mater. Sci* . 33. 223.

Kear, B. H., Cross, L. E., Keem. J. E., Siegel, R. W., Spaepen. F., Taylor, K. C., Thomas, E. L., Tu, K. -N. (1989), *Research Opportunities for Materials with Ultrafine Microstructures*. Washington, DC: National Academy. Vol. NMAB-454.

Kear, B. H., Siegel, R. W. (Eds.) (1991). "Proc. Acta Metallurgica Conf. on Materials with Ultrafine Microstructures", *Scripta Metall. et Mater.*, in press.

McCandlish, L. E. Polk, D. E. Siegel, R. W., Kear, B. H. (Eds.). (1989), "Multicomponent Ultrafine Microstructures", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 132

Siegel, R. W., Hahn, H. (1987), "Nanophase Materials." in: *Current Trends in the Physics of Materials*: Yussoruff, M. (Ed.), Singapore: World Scientific Publ. Co.. p. 403.

Uyeda, R. (1991), "Studies of Ultrafine Particles in Japan: Methods of Preparation and Technological Applications", *Prog. Mater. Sci.* 35, 1.

# 索　引

（雷廷权　译）